

INTERCALATIONSKOMPLEXE VON VANADATEN MIT SCHICHTSTRUKTUR

Ulrich Große-Brauckmann

1974

INTERCALATIONSKOMPLEXE VON VANADATEN MIT SCHICHTSTRUKTUR

Inaugural- Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Ludwig- Maximilians- Universität München

vorgelegt von
Ulrich Große- Brauckmann
aus
Weimar

München

1974



Berichterstatter: 1. Prof. Dr. A. Weiß
2. Prof. Dr. H. P. Boehm

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Februar 1974

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet

Meinem sehr verehrten Doktorvater, Herrn Prof. Dr. A. Weiß,
danke ich für viele wertvolle Diskussionen und die großzügige Förderung dieser Arbeit.

Herrn Doz. Dr. G. Lagaly danke ich für viele Anregungen
und seinen freundschaftlichen Rat.

Ferner danke ich meinen Kollegen aus unserem Arbeitskreis
für ihre Hilfsbereitschaft, insbesondere Herrn Dr. Ch. Riekel,
für die Einführung in die elektronische Datenverarbeitung.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Inhaltsübersicht.....	I
Einleitung.....	1
I <u>UVANIT</u>	7
1 Material und Methoden.....	9
1.1 Darstellung von Ammonium- Uvanit.....	9
1.2 Herstellung homoionischer Uvanite durch Kationenaustausch.....	11
1.3 Analysen.....	12
1.4 Bildung von Schichtsolvaten.....	12
1.5 Röntgenographische Untersuchung.....	13
1.6 Thermischer Abbau.....	13
2 Ergebnisse und Diskussion.....	14
2.1 Chemische Analyse.....	14
2.2 Elektronenmikroskopische und röntgeno- graphische Untersuchungen.....	15
2.3 DTA- Untersuchung und thermischer Abbau.....	18
2.4 Schichtsolvate des Uvanits.....	23
2.5 Strukturvorschlag für Uvanit.....	24
3 Intercalationsverbindungen des Uvanits.....	27
3.1 Material und Methoden.....	28
3.1.1 Herstellung der n- Alkylammonium- Uvanite.....	28
3.1.2 Analyse.....	29
3.1.3 Herstellung der Intercalationsverbindungen.....	29

	Seite
3.2	Ergebnisse und Diskussion..... 30
3.2.1	n- Alkylammonium- Derivate des Uvanits..... 30
3.2.2	1 : 1- Intercalationskomplexe mit freiem Amin..... 34
3.2.3	1 : 3- Intercalationskomplexe mit primären n- Alkanolen und n- Alkylaminen..... 35
3.2.3.1	Intercalationskomplexe mit $n_C = n_A$ 36
3.2.3.2	Intercalationskomplexe mit $n_C \neq n_A$ 40
3.2.4	Temperaturabhängige Phasenumwandlungen in den 1 : 3- Komplexen und Bildung von Hochtemperatur- Komplexen..... 46
II	<u>HEWETTIT</u> 50
1	Vanadin- Bronzen..... 53
1.1	Li- Bronzen..... 53
1.2	Na- Bronzen..... 58
1.3	K- Bronzen..... 58
1.4	Bronzen von weiteren Elementen..... 58
2	Eigene Versuche zur Darstellung von Hewettit..... 60
2.1	Material und Methoden..... 61
2.1.1	Bestimmung des Gesamtvanadin- Gehaltes..... 64
2.1.2	Bestimmung des V^{4+} - Gehaltes..... 64
2.1.3	Bestimmung des Na^+ - Gehaltes..... 64
2.2	Ergebnisse und Diskussion..... 65
3	Molybdänhaltige Hewettite..... 66
4	Material und Methoden..... 67

	Seite
5	Messung der ESCA- Spektren und der magnetischen Momente..... 70
6	Die organischen Derivate des Hewettits..... 75
6.1	Die n- Alkylammonium- Derivate..... 75
6.2	Ergebnisse und Diskussion..... 78
6.2.1	Schichtabstände unter der Eintauschlösung..... 78
6.2.1.1	Monoschichtbereich..... 81
6.2.1.2	Doppelschichtbereich..... 83
6.2.2	Schichtabstände nach dem Auswaschen und Trocknen..... 87
7	Intercalationsverbindungen der n- Alkylammonium- Hewettite..... 90
7.1	n- Alkylammonium- Hewettit- n- Alkanol- Komplexe..... 90
7.2	Ergebnisse und Diskussion..... 92
7.2.1	$n_A = n_C$ 92
7.2.2	$n_A \neq n_C$ 92
7.2.3	$n_C \neq n_A$ mit stark unterschiedlichen Kettenlängen von Kation und Alkanol..... 99
7.3	Die Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes der n- Alkanol- Komplexe.... 102
7.4	Einfluß der Oberflächenrauigkeit..... 106
7.5	Einfluß der Packungsdichte..... 112
8	Organische Intercalationsverbindungen des Molybdän- Hewettits..... 113
8.1	n- Alkylammonium- Mo - Hewettit - n- Alkanol- Komplexe..... 113

	Seite
8.2	n- Alkylammonium- n- Alkylamin- Komplexe..... 128
9	Experimentelle Ergebnisse und Diskussion..... 130
10	Einfluß von Doppelbindungen auf die Komplexbildung des Mo- Hewettits und des Hewettits..... 136
III	<u>MELANOVANADITÄHNLICHE SCHICHT- VERBINDUNGEN</u> 147
1	Material und Methoden..... 148
2	Ergebnisse und Diskussion..... 150
3	Ionenaustausch- und Quellungsstudien bei den melanovanaditähnlichen Systemen..... 160
3.1	Experimentelle Durchführung..... 161
3.2	Ergebnisse und Diskussion..... 161
	LITERATURVERZEICHNIS..... 170

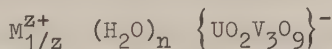
INHALTSÜBERSICHT

Die vorliegende Arbeit handelt von der Darstellung und den Eigenschaften von Vanadaten mit Schichtstruktur, die zum Ionenaustausch und zur Bildung von Intercalationskomplexen befähigt sind. Als Untersuchungsobjekte wurden gewählt: Uvanit, Vanadate vom Strukturtyp der γ -Vanadin-Bronzen, wie z. B. Hewettit und Mo-Hewettit, sowie melano-⁺⁴ ⁺⁵vanaditähnliche V / V - Systeme.

I UVANIT

Der Uvanit ist ein in der Natur vorkommendes Mineral.

Die Zusammensetzung kann durch die Formel



dargestellt werden. Hierbei bedeuten $M_{1/z}^{z+}$ die austauschfähig gebundenen Zwischenschichtkationen, $(H_2O)_n$ das Wasser im Schichtzwischenraum und $\{UO_2V_3O_9\}^-$ die anionische Uranylvanadatschicht.

Es gelang im Rahmen der vorliegenden Arbeit, den Uvanit synthetisch darzustellen. Die analytische und die röntgenographische Charakterisierung bestätigten die vorstehend aufgeführte Formel und die hexagonale Symmetrie (natürlicher, lufttrockener Uvanit: $6,87 \pm 0,05 \text{ \AA}$, $c_0 = 10,10 \pm 0,05 \text{ \AA}$ und $c_0/a_0 = 1,47$; synthetischer, lufttrockender NH_4 -Uvanit: $a_0 = 6,84 \pm 0,05 \text{ \AA}$, $c_0 = 10,10 \pm 0,05 \text{ \AA}$ und $c_0/a_0 = 1,48$). Die Gitterdimensionen in Richtung der c_0 -Achse hängen (reversibel) von der Art der Zwischenschichtkationen und vom Wassergehalt ab. Der Wassergehalt ändert sich mit dem Wasserdampfpartialdruck. Definierte Hydratstufen sind weder

gravimetrisch noch differentialthermoanalytisch zu fassen. Bei der vollständigen Entwässerung können sich die Schichten gegeneinander verschieben. Durch Kationenaustausch am synthetischen Produkt ließen sich homoionische Produkte herstellen. Es wurden Na-, Mg- und n- $C_nH_{2n} + 1NH_3^+$ -Uvanite näher untersucht.

Bei der Darstellung von Intercalationskomplexen mit freiem Amin lassen sich $R-NH_3^+ \cdot R-NH_2 \cdot \{UO_2V_3O_9\}$ -Komplexe erhalten, bei denen das Verhältnis Kation : Amin = 1 : 1 beträgt. Durch Überschlagsrechnungen läßt sich zeigen, daß die Stabilisierung durch den Gewinn an Dispersionsenergie zwischen den Alkylketten ermöglicht wird.

Über die zur Erreichung einer guten Raumerfüllung in einer dichten monomolekularen Schicht notwendige Menge hinaus können die Alkylammonium-Uvanite zusätzlich erhebliche Mengen langkettiger polarer Moleküle aufnehmen, so daß Intercalationskomplexe $R-NH_3^+ \cdot (R-NH_2)_3 \cdot \{UO_2V_3O_9\}$ entstehen, bei denen das Verhältnis Alkylammoniumion : polarer Alkylverbindung = 1 : 3 beträgt. Es gelingt auf diese Weise, gemischte Intercalationskomplexe, wie z. B. $R-NH_3^+ \cdot R-NH_2 \cdot (R'-OH)_2 \cdot \{UO_2V_3O_9\}$ darzustellen.

II HEWETTIT

Hewettit gehört strukturell zu den γ -Vanadin-Bronzen mit Schichtstruktur. Die Chemie dieser Verbindungen ist sehr komplex, da die Anionenschichtladung vom V^{4+}/V^{5+} -Verhältnis abhängig ist, das wiederum eine Funktion des Sauerstoffpartialdruckes bei der Synthese ist.

Es wurde versucht, ein in seiner Anionenschichtladung

möglichst genau definiertes Produkt mit niedrigem V^{+4} - Gehalt zu synthetisieren. Deshalb wurde die Synthese der Verbindung in stark oxidierendem Milieu durchgeführt, im Sauerstoffstrom unter Zusatz von Oxidationsmitteln wie $NaNO_3$ oder Na_2O_2 . Die analytische Charaktisierung des Präparates führte zu der Formel $Na_{1,18} \left\{ V_{2,82}^{+5} V_{0,18}^{+4} O_8 \right\}$.

Zur Erniedrigung der Ladungsdichte im Schichtzwischenraum wurde Mo^{6+} unter Erhaltung der Hewettit- Struktur bis zu einem oberen Grenzwert $Mo : V = 1 : 11$ in das Anionengitter eingebaut. Die Synthese gelang durch Umsetzung von $V_2O_5 + Na_2CO_3 + Na_2MoO_4$ im entsprechenden Molverhältnis in der Schmelze. Die analytische Charaktisierung, bei der Molybdän und Vanadin vor der Bestimmung mittels Ionenaustauscher getrennt wurden, führte zu der Formel $Na_{1,28} \left\{ V_{2,26}^{+5} V_{0,53}^{+4} Mo_{0,25}^{+6} O_8 \right\}$.

ESCA- spektroskopische- und magnetische Messungen, zur Ermittlung der Oxidationsstufe des Vanadins im Festkörper erlaubten keine weitergehenden Aussagen. Die magnetischen Messungen deuten auf V^{+4} im Gitter hin; es tritt ein antiferromagnetischer Bereich auf. Wegen der Kopplung bleibt ein eindeutiger Rückschluß auf die Oxidationsstufe problematisch.

Die Kationenaustauschreaktion von Hewettit und Mo -Hewettit ging nur langsam vonstatten und erreichte innerhalb von 12 Monaten nur bei wenigen Proben 100%. Der Hewettit bildet unter der Eintauschlösung zwei verschiedene Strukturtypen aus. Mit $n_C = 14 - 18$ bilden die Kationen mit ihren Längsachsen senkrecht stehende Monoschichten aus, mit $n_C = 6 - 13$ hingegen Doppelschichten, die unter 45° zur

Hewettitschicht geneigt sind.

Versuche mit den ausgewaschenen und äthanolfeuchten Proben zeigen, daß bei Umorientierungen Hemmungen auftreten und Nichtgleichgewichtszustände sehr leicht eingefroren werden können.

Einen Hinweis auf unterschiedliche Konformationen von Alkylketten im Schichtzwischenraum liefert die Messung der Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes von Dodecylammonium- Hewettit.

Von den Alkanol- Komplexen wurden solche mit gleicher C- Atomzahl im Kation und im Anion ($n_C = n_A$) und solche mit ungleicher C- Atomzahl ($n_C \neq n_A$) dargestellt. Für $n_C = n_A = 10 - 18$ werden parallel zur Schichtnormalen stehende Doppelschichten erhalten. Für $n_C \neq n_A$ werden die Schichtabstände im wesentlichen dadurch bestimmt, daß die Alkylketten der Kationen und der Alkanole aufeinander treffen, da der Schichtabstand linear von der Summe $n_A + n_C$ abhängt.

Sind die Kettenlängen von Kation und Anion sehr stark unterschiedlich ($n_C \gg n_A$), so wird der Schichtabstand unabhängig von der Kettenlänge des Alkanols. Aus den Absolutwerten folgt, daß sich die Alkanolmoleküle senkrecht zur Schichtnormalen, vermutlich zwischen die Endgruppen der Alkylammoniumionen und der gewellten Hewettitschicht zeolithisch einschieben.

Zum Nachweis von Konformationsänderungen in den Intercalationsverbindungen wurde die Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes an Tetradecylammonium- Tetradecanol- Hewettit und am Decylammonium- Tetradecanol- Hewettit gemessen. Der Schichtabstand ändert sich nicht in ausgeprägten

Stufen, so daß rotationsisomere Formen nicht sicher nachweisbar sind. Wahrscheinlich wirkt sich hier die hohe Packungsdichte und die Oberflächenrauigkeit der Hewettitschichten aus.

Die Änderung der Packungsdichte im Mo- Hewettit ergab nicht immer eindeutige Werte. In erster Näherung waren die Schichtabstände für $n_A > n_C$ erwartungsgemäß größer, für $n_A = n_C$ nur geringfügig unterschiedlich und für $n_A < n_C$ kleiner als im Hewettit. Durch das Einfrieren von Nichtgleichgewichtszuständen war aber häufig der einfache Zusammenhang nicht klar erkennbar.

Mit überschüssigem freien Amin $R'-NH_2$ reagieren alle n- Alkylammonium- Hewettite unter Protonenaustausch nach

$$R-NH_3^+-\text{Hewettit} + (x + 1) R'-NH_2 \rightleftharpoons R'-NH_3^+ \cdot (R'-NH_2)_x - \text{Hewettit} + R-NH_2.$$

Bei gleicher Alkylkettenlänge im Kation und im freien Amin ($n_C = n_A$) erhält man für Mo- Hewettit und Hewettit fast gleiche Schichtabstände, da die Flächendichte der Schichtladung keine Rolle mehr spielt. Die n- Alkylamin- Komplexe liefern allerdings durchwegs kleinere Schichtabstände als die Komplexe mit n- Alkanolen. Die Schichtabstandsdifferenz sinkt mit steigender Alkylkettenlänge. Ein Vergleich von Alkenol- und Alkanol- Komplexen zeigt, daß auch die Alkenolreste steil zu den Vanadatschichten stehen. Eine Doppelbindung wirkt sich im allgemeinen durch eine Verkürzung des Schichtabstandes um 0,9 - 1,4 Å aus.

III MELANOVANADITÄHNLICHE SYSTEME

Der Melanovanadit ist eine Schichtverbindung, die

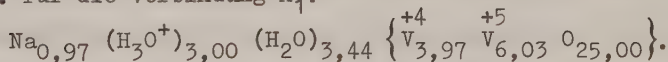
sich durch besonders hohe Anionenschichtladung auszeichnet. Der Anionenschichtverband enthält wechselnde Mengen V^{4+} und V^{5+} und $V-OH$ -Gruppen. Lindgren und Mitarbeiter führten die ersten Analysen am natürlichen Produkt durch. Nach Arbeiten von Hilke zeigt das natürliche Mineral große Phasenbreiten, deren Grenzen noch nicht festgelegt sind und die strukturell keineswegs identisch sind.

Im Zusammenhang mit Syntheseversuchen wurden vier Phasen (A, B, C und P) näher untersucht. P kristallisiert monoklin mit den Achsen $a = 8,86 \text{ \AA}$; $b = 3,66 \text{ \AA}$; $c = 11,6 \text{ \AA}$ und dem Winkel $\beta = 91,4^\circ$. P erwies sich im Zusammenhang mit dem Melanovanadit als unwichtig.

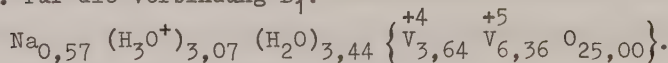
B entspricht der Wadsleyschen γ -Bronze. A und C sind neue Phasen, die wie B zum Ionenaustausch und zur innerkristallinen Quellung befähigt sind. Sie unterscheiden sich vom Melanovanadit dadurch, daß die Schichten selbst keine Hydroxylgruppen enthalten. Eine Hydroxylierung gelang durch hydrothermale Alterung in wässriger HCl bei 200°C . Die Analysen ergaben die nachstehend aufgeführten Formeln:

A Auswertung nach Lindgren

1. Für die Verbindung A_1 :

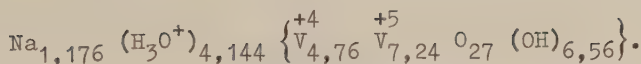


2. Für die Verbindung B_1 :



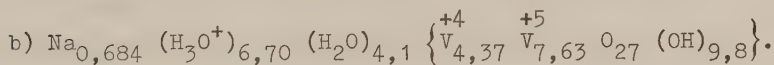
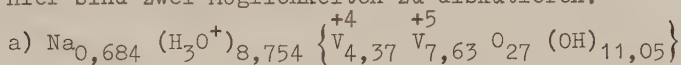
B Auswertung nach Hilke

1. Für die Verbindung A_1 :



2. Für die Verbindung B₁:

Hier sind zwei Möglichkeiten zu diskutieren:



Mit n- Alkylammoniumionen tritt eine Reaktion auf, die mit einer deutlichen Volumenvergrößerung verbunden ist. Im Verlauf von einem Monat war allerdings keine quantitative Umsetzung zu erzwingen. Dieses Verhalten entspricht hoch geladenen Glimmern. Die Umsetzungsgrade sind jedoch groß genug, um röntgenographisch nachzuweisen, daß Alkanol-Komplexe gebildet werden, in denen die organischen Moleküle Doppelschichten mit steil aufgerichteten Alkylketten ausbilden. Ein Vergleich mit den experimentellen Werten von natürlichem Melanovanadit weist auf eine große Ähnlichkeit hin.

Einleitung

Im letzten Jahrzehnt der Chemie sind die nichtstöchiometrischen Verbindungen stärker in den Mittelpunkt des Interesses gerückt. Unter ihnen gibt es viele Verbindungen von theoretischem und praktischem Interesse, wie beispielsweise Halbleiter, Supraleiter, gefärbte anorganische Stoffe, die man aus ungefärbten durch Dotierung mit geringen Mengen einer anderen Komponente erhalten kann, Hartstoffe und andere mehr. Durch die Nichtstöchiometrie werden alle physikalisch-chemischen Eigenschaften eines Festkörpers beeinflusst, z. B. ändert der Einbau von Störstellen die effektive Austrittsarbeit der Elektronen in der nichtstöchiometrischen Verbindung. Unter den nichtstöchiometrischen Verbindungen stellen diejenigen eine besondere Gruppe dar, in denen die Zusammensetzung durch definierte Volumen- oder Flächenverhältnisse charakterisiert ist.

Allen diesen Verbindungen ist gemeinsam, daß man eine Wirts- und Gastkomponente unterscheiden kann. In dem einen Typ bildet die Wirtskomponente selbst ein voluminöses Gerüst mit inneren Hohlräumen, die von außen her zugänglich sind. Als Gastmoleküle können im allgemeinen alle diejenigen Moleküle eingelagert werden, deren kleinster Molekülquerschnitt kleiner ist als der Querschnitt der Hohlräume im Wirtsgitter. Typische Vertreter dieser Art sind die silicatischen Molekülsiebe (1), die zum Teil auch in der Natur vorkommen (Zeolithe) und einige

Cyanide von Übergangselementen vor allem Co und Rh (2). Bei den silicatischen Molekülsieben, die synthetisch zugänglich sind, können je nach den Darstellungsbedingungen Wirtsgitter mit Kanalquerschnitten von 3 Å bis 13 Å hergestellt werden. Dadurch wird es z. B. möglich, unverzweigte und verzweigte Kohlenwasserstoffe voneinander zu trennen, oder aus Gasgemengen kleine Moleküle, wie z. B. H_2O oder O_2 , quantitativ herauszuholen.

Einen besonderen Typ bilden die Schichteinlagerungsverbindungen und die quellungsfähigen Systeme. In diesen bilden die Wirtsgitter ausgeprägte Schicht- oder Kettenverbände, deren Abstand durch geeignete Gastkomponenten verändert werden kann. Typische Vertreter dieser Art sind die Schichtsilicate Kaolinit, Dickit, Nacrit, Halloysit (3 - 9; 71) und die Chalkogenide der Übergangsmetalle der 4. und 5. Nebengruppe TiS_2 , $ZrSe_2$, $HfSe_2$ bzw. VSe_2 , NbS_2 , $NbSe_2$, TaS_2 und $TaSe_2$ (10 - 11). Die Chalkogenide kristallisieren im CdJ_2 -Gitter oder in ähnlichen Schichtengittern.

Eine große Mannigfaltigkeit ergibt sich dann (12), wenn die Schicht- oder Kettenverbände nicht elektrisch neutral sind, sondern selbst eine Ladung tragen. Dann müssen nämlich zum Ladungsausgleich im Grundgitter Gegenionen gebunden sein. Wenn sich diese auch wie in einem normalen Ionenaustauscher gegen andere Ionen austauschen lassen, können die Wirtsgitter besonders vielfältig variiert werden. Durch die Variation der Gegenionen und der damit verbundenen Änderung in der Wechselwirkung

zwischen Gegenionen und Gastmolekülen, kann die Zahl der möglichen Gastkomponenten wesentlich gesteigert werden. Typische Vertreter für Schichtverbände sind die glimmerartigen Schichtsilicate (13 - 23), Di- und Trititanate (24), Uranglimmer (25 - 26), Vanadate (27; 25), für Kettenverbände Polyphosphate (28 - 29) und Polyvanadate (30) und weitere mehr (31 - 34; 25).

Von derartigen Wirtsgittern mit anionischen Schichten sind folgende Typen bekannt:

a) Anorganische Zwischenschichtkationen und organische Solvatmoleküle

Liegen austauschfähig gebundene Zwischenschichtkationen vor, so sind sie im allgemeinen hydratisiert. Die Hydrathülle kann durch polare organische Molekeln ersetzt werden, wie z. B. CH_3CN , CH_3CHO , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ u. a.. Vertreter dieses Typs sind für die Silicate ausführlich beschrieben (35 - 38; 14). Da die Solvatationsenergie der polaren organischen Molekeln kleiner ist als die Hydratationsenergie, sollten sich derartige organische Derivate bevorzugt dann bilden, wenn die organischen Reaktionspartner in relativ hohen Konzentrationen angeboten werden. Durch die Solvation wird der effektive Ionenradius des anorganischen Kations vergrößert und die elektrostatische Anziehung zwischen den Schichten verringert, wodurch es zu einer Schichtaufweitung kommt.

b) Komplexbildung mit anorganischen Zwischenschichtkationen

Wenn in den Schichtzwischenraum Übergangsmetalle eingetauscht werden, so lassen sich durch geeignete Liganden Komplexe (49 - 58) mit ungewöhnlichen Koordinationsverhältnissen stabilisieren. Wenn ein Übergangsmetallkation (bisher sind hauptsächlich Komplexe von Fe, Cu, Ni, Zn, Cd und Hg untersucht worden) z. B. im Normalfall mit einem Liganden einen oktaedrisch koordinierten Komplex bildet, so kann im Schichtzwischenraum unter Umständen nur ein planarer Komplex ausgebildet werden. Die fünfte und sechste Koordinationsstelle wird dann durch ein Atom der Anionenschicht besetzt. Als Komplexbildner sind bisher vornehmlich aliphatische Polyamine und Brenzcatechine verwendet worden.

c) Organische Zwischenschichtkationen ohne Solvatmolekeln

Der Austausch anorganischer Kationen gegen organische hängt von der polaren Gruppe des organischen Kations, dem hydrophoben Anteil und der Ladungsdichte des Wirtsgitters ab. Bei langkettigen Kationen sollte sich das Gleichgewicht für langkettige organische Reste besonders günstig in Richtung auf das organische Derivat verschieben. Die Bindungen der eingetauschten organischen Kationen sind im wesentlichen elektrostatischer Natur. Die organischen Kationen, wie z. B. n- Alkylammoniumionen können sich im Schichtzwischenraum unterschiedlich anordnen:

Sie können parallel, senkrecht oder schräg in Form von Ein- oder Mehrfachschichten zur anionischen Schicht im Schichtzwischenraum angeordnet sein. Welche der Mög-

lichkeiten realisiert wird, hängt unter anderem von der Schichtladung, d.h. der Dichte der Kationen im Schichtzwischenraum, von der Geometrie der Gastmolekeln, der des Wirtsgitters und der Ausbildung potentieller H-Brückenbindungen ab (47 - 48).

d) Organische Zwischenschichtkationen und anorganische Solvatmoleküle

Die Solvatation hängt außer von der polaren Gruppe des organischen Kations noch wesentlich von der Ladungsdichte und der Polarität des Wirtsgitters ab (39 - 46; 12).

e) Organische Zwischenschichtkationen und organische Solvatmoleküle

Diese Verbindungen werden verhältnismäßig einfach gebildet und erlauben eine starke Anreicherung organischer Materie im Schichtzwischenraum. Deshalb sind bis jetzt auch mehr als 9000 Derivate allein vom Montmorillonit untersucht worden (59). Als Quellungsflüssigkeiten kommen sehr viele polare organische Flüssigkeiten in Frage, z. B. Amine, Alkanole u.a.. Diese Einlagerungsverbindungen können unter anderem wertvolle Modelle beim Studium von Permeationsprozessen kleiner Moleküle durch Membranen darstellen. Bei der Permeation kleiner Moleküle durch Membranen können Konformationsänderungen beteiligt sein. Eine besonders wichtige Konformationsänderung in diesem Zusammenhang scheint die Kinkenbildung (Kinken sind spezielle Rotationsisomere, die durch Rotation von Alkylketten um

ihre Längsachsen zustande kommen) zu sein (60 - 61).

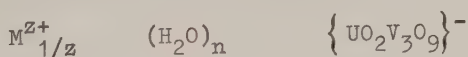
Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit Verbindungen, in denen anionisch geladene Schichten vorliegen, deren Abstand sich durch die Art der Zwischenschichtkationen und durch das Solvatationsbestreben dieser Kationen ändert. Stofflich wurden dabei Vanadatsysteme gewählt, weil bei diesen durch den leichten Wechsel in der Oxidationsstufe des Vanadins gegenüber den bisher untersuchten Systemen neue Gesichtspunkte hervortreten sollten. Um Anknüpfungspunkte an früher untersuchte Systeme zu gewinnen, wurden auch Uranylvanadate in die Untersuchungen mit einbezogen. Alle untersuchten Vertreter kommen in der Natur als Minerale vor. Wegen ihrer Fähigkeit, im Kristallinneren organische Moleküle aufzunehmen, anzureichern und gegen chemische Veränderungen zu schützen, können sie auch im Zusammenhang mit der Entstehung des Lebens von Interesse sein.

I

UVANIT

Als erste Verbindung wurde Uvanit näher untersucht. Dieses Uran- Vanadin- Mineral wurde 1914 von Hess und Schaller (62) beschrieben. Es wurde in einem asphaltartigen Sandstein bei Temple Rock, Emery County, Utah, U.S.A., zusammen mit weiteren Uran- und Vanadinmineralien gefunden. In den Mineralogischen Tabellen (63) ist Uvanit noch unter den nicht näher charakterisierten Mineralen eingereiht.

Untersuchungen von Hilke haben gezeigt, daß Uvanit ein Schichtengitter bildet (64). Negativ geladene Schichtanionen, welche die Uran- und Vanadinatome enthalten, sind parallel übereinander gestapelt. Zwischen diesen Schichten sind zum Ladungsausgleich Kationen gebunden. Diese können sich hydratisieren, so daß sich der Schichtabstand gemäß dem Feuchtigkeitsgehalt verändern kann. Die Zusammensetzung kann mit der allgemeinen Formel



austauschbare	Wasser	anionische
Zwischenschicht-	im Schicht-	Uranlyvanadat-
kationen	zwischenraum	schicht

angegeben werden.

Im natürlichen Uvanit (Sample: Museum Nr. R 5708 Temple Rock, Utah) sind als Zwischenschichtkationen UO_2^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+}

und K^+ - Ionen gebunden. In der vorliegenden Arbeit werden auch homoionische Präparate mit dem Schichtanion $\{UO_2V_3O_9\}^-$ als Uvanit bezeichnet und durch Vorstellen der Kationenart näher spezifiziert, z. B. Natrium- Uvanit $Na (H_2O)_n \{UO_2V_3O_9\}$ oder Ammonium- Uvanit $NH_4 (H_2O)_n \{UO_2V_3O_9\}$.

Die bisherigen Untersuchungen haben gezeigt, daß die Besonderheiten der Chemie des Uvanits hauptsächlich durch drei Eigenschaften bestimmt werden:

1. Die Zwischenschichtkationen lassen sich in einer Kationenaustauschreaktion gegen andere anorganische oder organische Kationen austauschen. Die Austauschkapazität beträgt ca. 170 mval pro 100 g Ammonium-Uvanit (bei 110°C getrocknet).
2. Der Abstand zwischen den anionischen Uranylvanadatschichten, der röntgenographisch aus den (00l)- Interferenzen als Schichtabstand meßbar ist, hängt von der Art der Zwischenschichtkationen ab.
3. Die Zwischenschichtkationen und die anionischen Uranylvanadatschichten können sich mit polaren Neutralmolekülen reversibel solvatisieren. Durch diese Solvatation vergrößert sich der Schichtabstand. Die Abstandsvergrößerung hängt von der Größe und Gestalt der Neutralmoleküle und von der Art der Zwischenschichtkationen ab.

Auf Grund dieser Eigenschaften läßt sich der Uvanit in die Gruppe der quellungsfähigen Schichtverbindungen einordnen,

zu denen neben den besonders eingehend untersuchten Schichtsilicaten Montmorillonit, Beidellit und Vermiculit auch die Vanadinminerale Hewettit (65) und Melanovanadit (25; 66 - 67) gehören. Unter den Uranmineralien sind dieser Gruppe die Uranglimmer zuzuordnen (26).

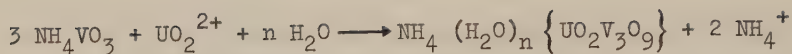
Formal kann auch Uvanit als Uranglimmer betrachtet werden. Im Gegensatz zu den tetragonalen bzw. pseudotetragonalen klassischen Uranglimmern und den monoklinen Vertretern der Carnotit-Reihe hat Uvanit eine trigonale Symmetrie. Außerdem enthält er statt Orthovanadationen Trimetavanadationen.

Für die bisherigen Untersuchungen an Uvanit standen nur sehr geringe Mengen an natürlichem Uvanit zur Verfügung, die vom US National Museum Washington, Smithsonian Institute, zur Verfügung gestellt wurden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde zunächst eine Synthese für Uvanit gesucht, so daß ausführlichere Untersuchungen an reproduzierbar darstellbarem, synthetischem Material durchgeführt werden konnten.

1 MATERIAL und METHODEN

1.1 Darstellung von Ammonium-Uvanit

Zur Darstellung des Uvanits wurde eine NH_4VO_3 - Lösung, die mit einem Acetatpuffer auf $\text{p}_\text{H} = 4,6$ eingestellt war, mit einer Uranylsalzlösung im Molverhältnis $\text{U} : \text{V} = 1 : 3$ in der Hitze ($70 - 80^\circ\text{C}$) umgesetzt. Der Uvanit bildet sich nach folgender Reaktionsgleichung:



Im einzelnen wurden 18,8 g (0,16 Mol) NH_4VO_3 in 400 ml H_2O aufgeschlämmt und durch Erwärmen auf 70 - 80°C gelöst. Die warme Lösung wurde mit einer Natriumacetat- Essigsäure-Pufferlösung auf $p_{\text{H}} = 4,6$ gebracht. Die Pufferlösung (1 Mol Essigsäure, 1 Mol Natriumacetat) wurde getrennt zubereitet und in kleinen Anteilen zur NH_4VO_3 - Lösung gegeben. Bei getrennter Zugabe der beiden Komponenten, beispielsweise zunächst Natriumacetatlösung, fällt in dem hierbei entstandenen alkalischen Medium ein rostbrauner Niederschlag aus. Gibt man im anderen Fall die Essigsäurelösung zuerst zu, dann erhält man einen stark mit V_2O_5 verunreinigten Uvanit. Die absolute Konzentration der Pufferlösung kann zwischen 0,5 und 1 m variiert werden. Der Einfluß der Absolutkonzentration auf die Keimbildungs- und Kristallwachstumsverhältnisse ist nicht näher untersucht worden. In die auf 60 - 70°C gehaltene Lösung wurde langsam eine Lösung von 22,8 g (0,054 Mol) $\text{UO}_2(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ in ca. 600 ml Wasser (kalt gelöst!) unter kräftigem Rühren eingetropft. Die Gesamtdauer des Zutropfens betrug etwa 50 - 60 Minuten. Während des Zutropfens fiel sofort ein sehr feinkristalliner gelber Niederschlag von Ammonium- Uvanit aus.

Nach mehrstündiger Alterung wurde die überstehende Mutterlösung abgetrennt und der Niederschlag dreimal mit ca. 400 ml destilliertem Wasser gewaschen. Der erhaltene Ammonium- Uvanit wurde feucht in einem gut verschlossenen Gefäß aufbewahrt, um irreversible Veränderungen beim Trocknen

zu vermeiden (Ausbeute: 90% d. Theorie, bezogen auf den bei 130°C im Vakuum über P_4O_{10} getrockneten Uvanit). Das Arbeiten im gepufferten Medium hat sich als die bislang günstigste Synthesemethode herausgestellt.

Bildungsbedingungen und Existenzbereiche von Uranylvanadaten $\{UO_2V_3O_9\}^-$ wurden in der Zwischenzeit auch von J. Nicole (68) bearbeitet. Eigene Versuche, Natrium-Uvanit nach Nicole über Natriumdiuranat zu erhalten, führten zu sehr schlecht kristallisierten Präparaten, die neben einer einzigen (001)- Interferenz nur zwei diffuse hk- Banden lieferten.

Versuche, nach Nicole die dem Uvanit zugrunde liegende Säure $H_3O^+ (H_2O)_n \{UO_2V_3O_9\}^-$ in kristalliner Form zu synthetisieren, waren nicht erfolgreich.

1.2 Herstellung homoionischer Uvanite durch Kationen- austausch

Zum Austausch der im synthetischen und natürlichen Uvanit gebundenen Zwischenschichtkationen gegen Alkali- oder Erdalkalitionen wurde der Uvanit mit 2 n Alkali- bzw. Erdalkalichloridlösungen mehrere Wochen behandelt, wobei wöchentlich die überstehende Lösung einmal durch eine frische Lösung ersetzt wurde. Nach Beendigung dieser Kationenaustauschreaktion wurde mit Wasser chloridfrei gewaschen. Die Präparate wurden feucht aufbewahrt.

Durch Behandeln mit verdünnten Säuren kann auch ein H_3O^+ - haltiger Uvanit hergestellt werden. Ein quantitativer Austausch der Zwischenschichtkationen führt jedoch zu einer raschen Zersetzung des Uvanits.

1.3 Analysen

Die Analyse des Uvanits wurde an natürlichem (25) und synthetischem Uvanit durchgeführt. Der natürliche Uvanit wurde zuvor einheitlich mit Ammoniumionen belegt. Zur Analyse wurde Uvanit zunächst bei 110°C - 130°C im Vakuum (0,1 Torr) über $\text{P}_{4}\text{O}_{10}$ bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, um das im Schichtzwischenraum gebundene Wasser zu entfernen. Der trockene Uvanit wurde in konz. Schwefelsäure gelöst. Die Lösung wurde durch Verdünnen auf einen p_{H} von 1,5 gebracht und durch eine Säule mit Cd- Amalgam geschickt, wobei V^{5+} und U^{6+} zu V^{2+} bzw. U^{4+} reduziert wurden. Die gebildeten V^{2+} - und U^{4+} - Ionen konnten dann potentiometrisch mit Ce^{4+} bei einer Temperatur von $70 - 80^{\circ}\text{C}$ unter N_2 - Atmosphäre titriert werden. Der Gehalt an Uran und Vanadin wurde aus dem Ce^{4+} - Verbrauch bis zum Erreichen der drei Wendepunkte der potentiometrischen Kurve (I: $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$; II: $\text{U}^{4+}/\text{U}^{6+} + \text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$; III: $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$) ermittelt. Der Stickstoffgehalt wurde nach Kjeldahl bestimmt; der Sauerstoffgehalt durch Differenzbildung errechnet.

1.4 Bildung von Schichtsolvaten

Die Bildung von Schichtsolvaten der Alkali- und Erdalkali- Uvanite mit verschiedenen Flüssigkeiten wie H_2O , Äthylenglykol, Glycol, Alkohole wurde röntgenographisch verfolgt. Dazu wurden kleine Proben des bei 65°C über $\text{P}_{4}\text{O}_{10}$ bei 0,1 Torr getrockneten Uvanits mit der Flüssigkeit verrieben, etwa 24^{h} bei 65°C in einem kleinen abgeschlossenen Gläschen getempert und nach Abkühlung in 0,3 - 0,5 mm starke

Markröhrchen zusammen mit der Flüssigkeit eingesaugt. Bei Untersuchungen mit festen Verbindungen z. B. langkettigen n- Alkanolen mit mehr als 12 C- Atomen in der Alkylkette wurden Mischungen von Uvanit und festem Alkanol etwas oberhalb des Schmelzpunktes des reinen Alkanols in N_2 - Atmosphäre getempert und noch warm in die Markröhrchen eingesaugt.

1.5 Röntgenographische Untersuchung

Zur röntgenographischen Untersuchung wurden die in verschiedenen Trocknungs- und Solvatzuständen in Glas- kapillaren abgeschmolzenen Präparate in Debye- Scherrer- Kammern mit einem Radius $r = 180/2\pi$ bzw. $180/\pi$ mit $Cu-K_\alpha$ - Strahlung bei Zimmertemperatur aufgenommen. Zur Verminderung der Untergrundschwärzung durch die angeregte Eigenstrahlung der Vanadinatome wurde bei einzelnen Aufnahmen der Film mit einer dünnen Al- Folie ($d \approx 0,01$ mm) abgedeckt. Die gemessenen θ - Werte wurden nach Hadding (69) korrigiert, da sie infolge der starken Absorption des Uvanits im Bereich kleiner Werte etwas zu größeren Winkeln verschoben sind.

1.6 Thermischer Abbau

Zum thermischen Abbau wurden die Uvanite in Markröhrchen jeweils 24^h auf verschiedene Temperaturen bis zu $700^\circ C$ an der Luft erhitzt. Die erhitzten Präparate wurden dann bei Zimmertemperatur röntgenographisch untersucht. Zur Bestimmung der Gewichtsverluste wurde parallel thermogravimetrisch mit einer elektronischen Mikrowaage (Sartorius, Göttingen, Typ 4104) abgebaut. Außerdem wurden auch DTA- Messungen mit dem

Differential- Scanning Calorimeter DSC- 18 der Fa. Perkin und Elmer und dem DTA- Gerät von Lindseis durchgeführt.

2 ERGEBNISSE und DISKUSSION

2.1 Chemische Analyse

Die Analysenergebnisse von Ammonium- Uvanit sind in Tab. 1 angegeben. Für das Atomverhältnis N : U : V ergab sich $1,0_5 : 1,0 : 3,0_4$; es stimmt mit der vorgeschlagenen Formel überein.

Tab. 1

Analysedaten von synthetischem NH_4 - Uvanit und natürlichem, mit Ammoniumionen belegtem Uvanit

Bestandteile	natürlicher Uvanit (Sample Nr. 5708, Temple Rock) (Gew.-%)	synthet. Uvanit (Gew.-%)
NH_3	3,0	3,0
V_2O_5	42,9	46,6
UO_3	44,9	48,5
H_2O	8,3	1,8
Summe	99,1	99,9

Atomverhältnis N : U : V $1,0 : 1,0 : 3,1_4$ $1,0_5 : 1,0 : 3,0_4$

2.2 Elektronenmikroskopische und röntgenographische

Untersuchungen

Im Elektronenmikroskop erscheinen die Uvanitkristalle als extrem dünne, nur selten regelmäßig begrenzte Plättchen. Ihr Durchmesser liegt bei etwa 1μ ; die mittlere Dicke kann aus dem Schwärzungskontrast und aus der Schattenlänge bedampfter Präparate auf weniger als $1/20$ des Durchmessers geschätzt werden. Zuweilen sind die Plättchen zu betonitartigen gefalteten Folien verklebt. Die Feinbereichsbeugung an ausgewählten Kriställchen zeigt eine 6-zählige Symmetrie.

Im Gegensatz zur elektronenoptischen Beugung an ausgewählten Bereichen liefern die Röntgenaufnahmen wegen der geringen Teilchengröße nur relativ breite Interferenzen. Auch sie lassen sich hexagonal indizieren (Tab. 2). Für den lufttrockenen, natürlichen Uvanit ergeben sich $a_0 = 6,87 \pm 0,05 \text{ \AA}$, $c_0 = 10,10 \pm 0,05 \text{ \AA}$ und $c_0/a_0 = 1,47$, für den synthetischen, lufttrockenen NH_4 -Uvanit $a_0 = 6,84 \pm 0,05 \text{ \AA}$, $c_0 = 10,10 \pm 0,05 \text{ \AA}$ und $c_0/a_0 = 1,48$.

Die Gitterdimensionen hängen von der Art der Zwischenschichtkationen und vom Wassergehalt ab. Die Schichtabstände der lufttrockenen Proben liegen je nach Zwischenschichtkation und Feuchtigkeitsgehalt zwischen $9,5 \text{ \AA}$ und $11,0 \text{ \AA}$ und erhöhen sich unter Wasser auf $13 - 15 \text{ \AA}$ (Tab. 3). Werden die feuchten Proben getrocknet, dann stellen sich die ursprünglichen Schichtabstände ein. Eine anschließende Befeuchtung mit H_2O führt wieder zu Schichtabständen von $13 - 15 \text{ \AA}$. Die Wasseraufnahme verläuft also reversibel. Die Ausdehnung des Schichtverbandes in der a,b-Ebene wird von der Art der Zwischenschichtkationen und vom Hydratationszu-

Tab. 2

Indizierung von Uvanit- Pulveraufnahmen: hexagonal mit $a_0 = 6,87 \pm 0,05 \text{ \AA}$, $c_0 = 10,10 \pm 0,05 \text{ \AA}$ für den natürlichen lufttrockenen Uvanit und mit $a_0 = 6,84 \pm 0,05 \text{ \AA}$, $c_0 = 10,10 \pm 0,05 \text{ \AA}$ für den synthetischen lufttrockenen NH_4 - Uvanit.

h k l	Intensi- tät	natürl. Uvanit		synth. NH ₄ -Uvanit			
		d_{hkl} beob.	$\sin^2 \theta$ beob.	(Cu- K_α) ber.	d_{hkl} beob.	$\sin^2 \theta$ beob.	(Cu- K_α) ber.
0 0 1	8	10,1	0,00565	0,00565	10,01	0,00565	0,00565
1 0 0	6	5,93	0,0170	0,0168	5,91	0,0170	0,01695
1 0 1	4	5,05	0,0233	0,0227	--	--	--
1 1 0	2	3,41	0,0508	0,0505	3,39	0,0514	0,0508
2 0 0	10	2,97	0,0671	0,0674	2,95	0,0678	0,0678
2 1 0	4	2,24	0,1186	0,1179	2,23	0,1192	0,1190
2 2 0	4	1,71	0,2015	0,2019	1,70	0,2033	0,2038
3 1 0	2	1,65	0,2192	0,2188	--	--	--
4 0 0	1	1,49	0,2682	0,2692	1,48	0,2706	0,2710
3 2 0	1	1,36	0,3192	0,3197	--	--	--

Tab. 3

Änderung der Gitterdimensionen natürlicher und synthetischer Uvanite mit dem Wassergehalt
(Genauigkeit: $\pm 0,05 - 0,1 \text{ \AA}$)

	natürl. Uvanit		Na- Uvanit		synthetischer NH_4^+ - Uvanit		Mg- Uvanit	
	$c_o(\text{\AA})$	$a_o(\text{\AA})$	$c_o(\text{\AA})$	$a_o(\text{\AA})$	$c_o(\text{\AA})$	$a_o(\text{\AA})$	$c_o(\text{\AA})$	$a_o(\text{\AA})$
Lufttrocken	10,1	6,88	9,5	6,84	9,5	6,84	11,0	6,84
unter H_2O	15,4	6,83	13,2	6,84	13,4	6,84	14,5	6,85
naasse Probe erneut an der Luft								
Getrocknet	10,0	6,87	9,5	6,83	10,4	6,84	11,0	6,84
bei 65°C getrocknet und unter H_2O wieder aufgenommen	15,5	6,88	13,2	6,85	13,5	6,83	14,5	6,84

stand nur wenig beeinflusst (Tab. 3). Die Änderung der Gitterdimensionen mit dem Wassergehalt erinnert damit an das Verhalten von Montmorillonit (70 - 72) und Vermiculit und kann in Analogie dazu als eindimensionale innerkristalline Quellung bezeichnet werden. Im Gegensatz zu Montmorillonit können sich die Uvanitkristalle durch starke Wasseraufnahme allerdings nicht in einzelne, voneinander unabhängig bewegliche Schichten aufteilen. Die reversible, eindimensionale Abstandsänderung in Richtung der c- Achse wird daher besser als Bildung von Schichtsolvaten bezeichnet.

Ob die c- Achse mit dem Schichtabstand identisch ist, läßt sich nicht entscheiden, weil röntgenographisch außer (hk0)- Interferenzen häufig nur eine einzige (00l)- Interferenz und keine (hkl)- Interferenzen beobachtet wurden. Auch in der Elektronenbeugung sind wegen der planen Auflage der Kristalle auf die Trägerfolie nur (hk0)- Interferenzen zu finden.

2.3 DTA- Untersuchung und thermischer Abbau

In der Differentialthermoanalyse treten endotherme Effekte im Temperaturbereich von 20 - 220°C und 600 - 700°C auf. Der Peak bei 600 - 700°C hängt mit der Zerstörung der Schichtstruktur zusammen. Die endothermen Effekte bei niederen Temperaturen werden durch die Wasserabgabe aus dem Schichtzwischenraum bedingt. Eine sorgfältige Analyse mit dem Differential Scanning Calorimeter ließ keine Stufen erkennen; auch der Einfluß von Na⁺- oder Mg²⁺- Ionen im Schichtzwischenraum bewirkte keine markanten Änderungen. Ebenso konnten keine Hinweise auf unterschiedlich gebundenes

Wasser gefunden werden. Beim NH_4 -Uvanit war auch die oberhalb 200°C beginnende Zersetzung erkennbar.

Die Ergebnisse der Differentialthermoanalyse werden durch die röntgenographischen Untersuchungen beim langsamen thermischen Abbau bestätigt. Beim NH_4 -Uvanit beginnt eine Zersetzung, die zu sehr linienreichen Diagrammen führt, schon bei längerem Erhitzen auf 400°C . Mit den übrigen Zwischenschichtkationen bleibt der trigonale Schichtverband bis zu 600°C erhalten. Damit stimmt auch überein, daß sich die auf 500°C erhitzten Proben noch vollständig zum Ausgangsmaterial rehydratisieren können. Die Änderung der a- Achse ist wenig markant und bleibt im Bereich der experimentellen Fehlergrenze (Tab. 4). Besonders auffallend sind die Änderungen der (00l)- Interferenzen. Beim Trocknen der feuchten Proben nimmt der Schichtabstand zunächst deutlich ab, entsprechend der H_2O - Abgabe aus dem Gitter. Die weitere H_2O - Abgabe ist mit einer scheinbaren Zunahme des Schichtabstandes von $10 \text{ \AA}$ über $12 - 14 \text{ \AA}$ auf ca. $20 \text{ \AA}$ verbunden. Da die Ausdehnung in der a, b- Ebene sich nicht ändert, bleiben nur zwei Deutungsmöglichkeiten: Die Schichten enthalten OH- Gruppen und kondensieren sich durch H_2O - Abgabe zu neuen dickeren Schichtverbänden oder sie ordnen sich bei der Entwässerung so übereinander, daß jeweils erst wieder die dritte oder vierte Schicht senkrecht über der ersten zu liegen kommt. Da keine (hkl)- Interferenzen beobachtbar sind, kann röntgenographisch nicht entschieden werden. Die starke Verringerung der Halbwertsbreite der hk- Interferenzen bei Temperaturen $> 400^\circ\text{C}$ spricht nur für ein Ausheilen von Fehlstellen.

Änderung der Gitterdimensionen von natürlichen und synthetischen Uvaniten mit dem Feuchtigkeitsgehalt und der Temperatur (Genauigkeit: $\pm 0,05 - 0,1 \text{ \AA}$)

	natürl. Uvanit		Na-Uvanit		synthetischer NH_4 -Uvanit		Mg-Uvanit	
	$c_o(\text{\AA})$	$a_o(\text{\AA})$	$c_o(\text{\AA})$	$a_o(\text{\AA})$	$c_o(\text{\AA})$	$a_o(\text{\AA})$	$c_o(\text{\AA})$	$a_o(\text{\AA})$
unter H_2O	15,4	6,83	13,2	6,84	13,4	6,84	14,5	6,84
Lufttrocken	10,1	6,88	10,0	6,84	10,2	6,84	11,0	6,84
bei $\text{PH}_2\text{O} \approx 2$ Porr u. Z. II.	--	--	19,2	6,84	20,0	6,84	--	--
über $\text{P}_{410}^{\text{O}}$ bei Z. II.	--	--	19,6	6,84	19,7	6,84	19,3	--
bei 65°C getrocknet	14,2	6,83	19,6	6,84	20,3	6,84	$19^{\text{x})}$	6,84
bei 110°C getrocknet	13,8	6,85	20,3	6,84	20,0	6,84	19,8	6,84

Tab. 4
(Fortsetzung)

nach Erhitzen auf	natürl. Uvanit		Na- Uvanit		synthetischer NH ₄ - Uvanit		Mg- Uvanit	
	$c_o(\text{\AA})$	$a_o(\text{\AA})$	$c_o(\text{\AA})$	$a_o(\text{\AA})$	$c_o(\text{\AA})$	$a_o(\text{\AA})$	$c_o(\text{\AA})$	$a_o(\text{\AA})$
200°C	--	--	20,3	6,84	20 ^x)	6,82	20,1	6,84
400°C	13,8	6,85	28 ^x)	6,84	20 ^x)	6,87	20,0	6,87
480°C	--	--	13,2	6,84	Zersetzung ⁺)		20,3	6,87
550°C	12,8	--	12,8	6,84	Zersetzung ⁺)		19,5	6,87

x) stark verbreiterte Interferenzen

+) Bildung sehr linienreicher Diagramme

Gegen eine Kondensationsreaktion und die Ausbildung chemisch vernetzter Doppel- oder Dreifachschichten spricht, daß die gleichen hohen Werte im Schichtabstand auch nach dem scharfen Trocknen über P_4O_{10} bei Zimmertemperatur gefunden wurden und daß sowohl mit H_2O als auch Äthylenglykol wieder eine Solvatbildung unter Herstellung des ursprünglichen Gitters erfolgt. Daß über V - O - V- Bindungen kondensierte Doppelschichten durch Äthylenglykol hydrolisiert werden, ist äußerst unwahrscheinlich.

Man muß daher annehmen, daß die H_2O - Abgabe aus den Proben mit Schichtabständen um $10 \text{ \AA}$ zu einer Verschiebung der Schichten gegeneinander führt und daß dann die Identitätsperiode zwei bzw. drei Schichten umfaßt. Der thermische Abbau sollte deshalb von einer Schichtenfolge ...AAA... mit Schichtabständen von $10 \text{ \AA}$ (= Dicke der Uvanitschicht + Dicke der Wasserschicht) über eine Folge von ...ABAB... mit Identitätsperioden von $2 \cdot 6,4 \text{ \AA}$ bis $2 \cdot 7,1 \text{ \AA} = 12,8 - 14,1 \text{ \AA}$ führen. Diese Annahme erscheint plausibel, wenn man berücksichtigt, daß bei der Entwässerung die Zwischenschichtkationen ihre Hydrathülle verlieren und in einen von den O- Atomen der beiden angrenzenden Schichten gebildeten Koordinationspolyeder eintreten müssen. Dadurch könnten definierte Verschiebungen der Schichten gegeneinander erzwungen werden. Damit wäre auch in Einklang, daß mit der völligen Entwässerung höhere Ordnungen der (001)- Interferenzen auftreten.

Mit einer solchen Deutung ergibt sich für die Uvanitschicht beim Verhältnis $U : V = 1 : 3$ die gleiche "Trockendicke" wie für die "klassischen" Uranglimmer mit einem

Verhältnis $U : V (\text{As,P}) = 1 : 1$. Die beobachteten Schichtabstandsänderungen entsprechen in der ersten Entwässerungsstufe mit $\Delta d_L = 15,5 - 10,1 = 2 \cdot 2,7 \text{ \AA}$ gut den Beträgen für zwei Wasserschichten. Eine weitere Erniedrigung von $10,1 \text{ \AA}$ auf $7,1 \text{ \AA}$ ist mit der Abgabe einer monomolekularen Wasserschicht von ca. $3 \text{ \AA}$ Dicke zu deuten. Die zusätzliche Verkürzung des Schichtabstandes auf minimal $6,4 \text{ \AA}$ bei der Entfernung der letzten Wasserreste könnte dann mit einer Verzahnung der Uvanitschichten ineinander gedeutet werden.

In den „klassischen“ Uranglimmern ragen die Uranylionen abwechselnd nach oben und nach unten aus der Uranglimmerschicht heraus. Die Schichten selbst sind also zum Schichtzwischenraum hin nicht wie etwa in den glimmerartigen Schichtsilicaten durch ebene Sauerstoffschichten begrenzt. Nimmt man eine ähnliche „Grenzflächenrauigkeit“ auch für die Uvanitschichten an, dann ist eine solche Verzahnung bei der völligen Entwässerung zu erwarten. Diese Verzahnung und die Ausbildung geeigneter Koordinationspolyeder für die Zwischenschichtkationen könnte die Umordnung von der Schichtfolge AAA zur Folge ABCABC erzwingen.

2.4 Schichtsolvate des Uvanits

Akzeptiert man auf Grund dieser Überlegungen eine „Trockendicke“ von $6,4 - 6,5 \text{ \AA}$, dann stehen im Äthylenglykolkomplex des Uvanits für das eingelagerte Äthylenglykol ca. $6,1 \text{ \AA}$ zur Verfügung. Dieser Wert entspricht etwa dem doppelten Betrag, der im Halloysit- Äthylenglykol-Komplex mit einer monomolekularen Äthylenglykolschicht beobachtet wurde. Ähnliches gilt für die Schichtsolvate mit

Glyzerin und Dimethylsulfoxid (Tab. 5).

Offensichtlich werden im Uvanit jeweils bimolekulare Schichten eingebaut. Die Unterschiede sind verständlich, weil der Uvanit im Gegensatz zu Halloysit solvatationsfähige Zwischenschichtkationen enthält. Dementsprechend ist die Übereinstimmung mit den entsprechenden Schichtsolvaten mit Mg- Montmorillonit wesentlich besser. Wahrscheinlich führt die höhere Ladungsdichte beim Uvanit zu einer dichteren Packung der bimolekularen Solvatschichten. Eine Oberflächenrauigkeit des Uvanits könnte hier zusätzlich zu den Unterschieden beitragen.

2.5 Ein Strukturvorschlag für Uvanit

Aus den Ergebnissen der Feinbereichsbeugung und den röntgenographisch beobachteten (hk0)- Interferenzen ließen sich die x,y- Parameter der U-, V- und O- Atome in der a,b- Ebene durch eine Pattersonprojektion festlegen (25):

U auf (0,0)

V auf (1/2, 0; 0, 1/2 und 1/2, 1/2)

O auf (0,44, 0,22; 0,78, 0,22 und 0,78, 0,56)

Für die Pattersonprojektion standen nur 10 (hk0)- Reflexe zur Verfügung. Der R- Wert betrug 0,146. In dem daraus abgeleiteten Strukturmodell (Abb. 1) erkennt man Trimetavanadatringe V_3O_3 und U- Atome. Von den insgesamt 11 Sauerstoffatomen, entsprechend der Formel $\{UO_2V_3O_9\}^-$, sind damit nur 3 festgelegt, die restlichen müssen außerhalb der U,V- Ebene liegen. Zwei können den U- Atomen als UO_2 zugeordnet werden, während die restlichen sechs O- Atome den V- Atomen zugehören sollten. Damit entsteht eine tetra-

Tab. 5

Schichtabstände von Schichtsolvaten des Mg- Uvanits, Mg- Montmorillonits und Halloysits

	Mg- Uvanit $d_L(\text{\AA})^+$ $\Delta d_L(\text{\AA})$	Mg- Montmorillonit $d_L(\text{\AA})^+$ $\Delta d_L(\text{\AA})$	Halloysit $d_L(\text{\AA})^+$ $\Delta d_L(\text{\AA})$
Dimethylsulfoxid	15,5 9,0	18,6 9,1	11,2 4,0 [*]
Nitromethan	16,0 9,5	19,9 10,4	10,5 3,3 [*]
Glycerin	14,0 7,5	17,9 8,4	10,7 3,5
Glycol	12,6 6,1	16,9 7,4	10,9 3,7 [*]
Propylencarbonat	-- --	18,6 9,1	-- --
N- Methylformamid	12,6 6,1	17,5 8,0	10,8 3,6 [*]
Acetonitril	12,8 6,3	19,9 10,4	10,6 3,4 [*]

⁺) d_L = Schichtabstand des Schichtsolvates

$\Delta d_L = d_L - d_o$; d_o (Schichtabstand der getrockneten Probe) = 6,5 $\text{\AA}$ (Mg- Uvanit),
9,5 $\text{\AA}$ (Mg- Montmorillonit); 7,2 $\text{\AA}$ (Halloysit)

^{*})nach Mac Ewan (14)

edrische Koordination um das Vanadin wie in den einfachen Polyvanadaten.

Man könnte beim Vanadin auch an eine bipyramidale Koordination, $\text{VO}_3(\text{OH})_2$, denken, wenn man einen Teil des gebundenen Wassers der Uvanitschicht zuordnet und das Schichtanion statt $\{\text{UO}_2\text{V}_3\text{O}_9\}^-$ als $\{\text{UO}_2\text{V}_3\text{O}_6(\text{OH})_6\}^-$ formuliert. Die beschriebenen Ergebnisse liefern jedoch keine Hinweise auf eine derartige Koordination.

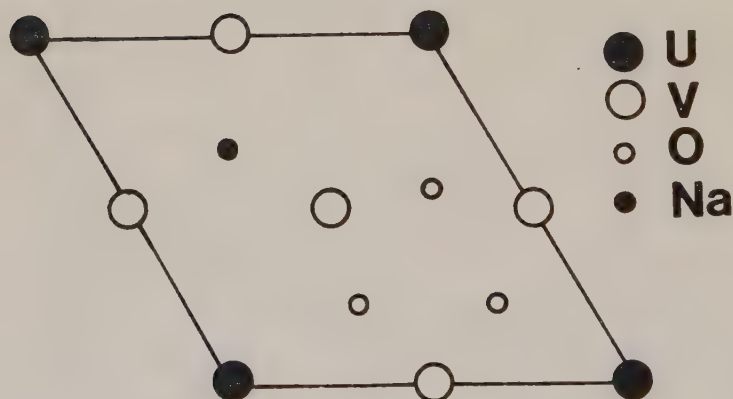
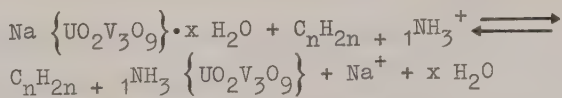


Abb. 1 Strukturvorschlag für Uvanit

3 Intercalationsverbindungen des Uvanits

In den Uranglimmern mit anorganischen Zwischenschichtkationen ist die Deutung von Schichtabstandsmessungen bei der Bildung von Intercalationsverbindungen dadurch erschwert, daß die Schichten zum Schichtzwischenraum hin nicht völlig plan sind, weil die Sauerstoffatome der Uranyl-kationen abwechselnd nach oben und unten aus der Anionenschicht herausragen (73; 78). Die Deutungen werden einfacher, wenn anstelle der kleinen anorganischen Kationen große, stark anisometrische Kationen in den Schichtzwischenraum eingelagert werden. Als besonders günstig hat sich in diesem Zusammenhang die Untersuchung von n- Alkylammoniumderivaten erwiesen. Die Alkylammoniumionen bilden zwischen den Anionenschichten des Wirtsgitters definierte Strukturen aus. Die Umorientierung der Kationen und Konformationsänderungen der Alkylketten können Phasenänderungen bewirken (60). Die Entstehung solcher konformationsisomerer Formen sollte durch die Geometrie der „Schichtmatrix“ beeinflusst werden. Bisher wurden nur die Verhältnisse mit den pseudo-hexagonalen Schichtsilicaten näher studiert. In der vorliegenden Arbeit wurden entsprechende Untersuchungen mit dem trigonalen Uvanit als „Schichtmatrix“ ausgeführt. Dazu wurden durch eine Kationenaustauschreaktion nach



aus den Na^+ -, NH_4^+ - oder Mg^{2+} - Uvaniten die n- Alkylammonium- Derivate mit $n_{\text{C}} = 1$ bis 18 C- Atomen in der Alkylkette hergestellt. Die entstandenen organischen

Derivate wurden analytisch und durch Schichtabstandsmessungen röntgenographisch charakterisiert. Insbesondere wurde die Bildung von Intercalationskomplexen mit n- Alkylaminen näher untersucht.

3.1 MATERIAL und METHODEN

3.1.1 Herstellung der n- Alkylammonium- Uvanite

Um die anorganischen Zwischenschichtkationen im Uvanit durch primäre n- Alkylammoniumionen mit $n_C = 1 - 18$ C- Atomen in der Alkylkette zu ersetzen, wurden jeweils 6 g feuchter Uvanit (= 1,4 g Uvanit bei 110°C getrocknet) mit 50 - 100 ml wäßrigen Lösungen (ab $n_C = 13$ wäßrig- alkoholische Lösungen mit 30 Vol.% Äthanol) der n- Alkylammoniumchloride bei 65°C behandelt. Die Konzentrationen der n- Alkylammoniumchloridlösungen waren für $n_C = 1 - 5$ 2- normal; für $n_C = 6, 7$ 1- normal; für $n_C = 8$ etwa 0,5- normal und für $n_C > 8$ etwa 0,1- normal.

Nach jeweils 4 Wochen wurde die überstehende Lösung durch eine frische n- Alkylammoniumchloridlösung ersetzt. Nach etwa 3 Monaten wurden die Präparate ausgewaschen, um überschüssiges Amin aus dem Schichtzwischenraum zu entfernen. Am besten geeignet dafür waren heiße Äthanol- Wasser- Mischungen. Um das Wasser und den Alkohol aus dem Schichtzwischenraum zu entfernen, wurden die Präparate anschließend bei 65°C über $P_{40}O_{10}$ im Vakuum getrocknet.

Da sich gezeigt hat, daß bei den besonders kurzkettigen Alkylammoniumionen der Austausch nicht quantitativ erfolgt,

und die Präparate beim Trocknen im Vakuum leicht unter Abspaltung von Amin zersetzt werden, sollen hier nur die Präparate mit $n_C > 6$ diskutiert werden.

Die getrockneten n- Alkylammonium- Derivate wurden röntgenographisch untersucht. Die (001)- Interferenzen der n- Alkylammonium- Uvanite waren nicht in allen Fällen scharf, sondern mehr oder weniger verwaschen. Dies galt besonders für n- Alkylammonium- Derivate mit 12 - 15 C- Atomen in der Alkylkette. Es wurde versucht, durch Änderung der Eintauschbedingungen und der Behandlungsmethoden nach dem Eintausch Präparate mit schärferen (001)- Interferenzen zu erhalten. Variationen in den Konzentrationen, der Reaktionszeit und den Auswaschbedingungen haben Schärfe und Intensität der Interferenzen nicht verbessert. Diese nahmen erst zu, wenn der p_H der Reaktionslösung von 5 - 7 auf 8 - 9 erhöht wurde. In den meisten Fällen konnten dann Präparate mit relativ scharfen (001)- Interferenzen in mehreren Ordnungen erhalten werden.

3.1.2 Analyse

Zur Bestimmung der gebundenen Menge an n- Alkylammoniumion wurde der C- und N- Gehalt der Proben durch Verbrennung bestimmt.

3.1.3 Herstellung der Intercalationsverbindungen

Die Bildung von Intercalations- Komplexen und ihre röntgenographische Untersuchung wurden bereits an früherer Stelle beschrieben. Schichtabstandsmessungen bei höherer Temperatur (20°C bis 120°C) wurden am Norelco- Diffracto-

meter durchgeführt, dessen Objektträger elektrisch geheizt werden konnte. Durch Thermoelemente konnte die Temperatur am Präparat auf $< \pm 1^\circ\text{C}$ kontrolliert werden (60).

3.2 ERGEBNISSE und DISKUSSION

3.2.1 n- Alkylammonium- Derivate des Uvanits

Die analytischen Werte in Tab. 6 zeigen, daß die Kationenaustauschreaktion mit den langkettigen n- Alkylammoniumionen quantitativ verläuft. Pro $\{\text{UO}_2\text{V}_3\text{O}_9\}^-$ werden 0,9 - 1,2 Mole Alkylammoniumionen gebunden. Die beobachteten Schichtabstände sind in Abb. 2 angegeben. Für $n_C > 9$ steigen sie linear mit der Kettenlänge an. Die mittlere Schichtabstandszunahme ist $1,25 - 1,30 \text{ \AA}/\text{CH}_2$. Extrapoliert man auf $n_C = 0$, so erhält man mit $6,5 \text{ \AA}$ einen Wert, der gut mit der Schichtdicke des NH_4 - Uvanits ($6,2 \text{ \AA}$) übereinstimmt. Die lineare Zunahme des Schichtabstandes spricht für eine weitgehend einheitliche Anordnung der Alkylketten im Schichtzwischenraum. Die mittlere Schichtabstandszunahme ist gleich der Projektion einer C - C- Bindung der Alkylkette in all- trans- Konformation auf die Längsachse. Die Alkylketten müssen daher weitgehend senkrecht zur Uvanitschicht gerichtet sein.

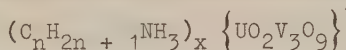
Auch die Absolutwerte d_L stimmen in der Größenordnung gut mit den für eine solche Ordnung abgeschätzten Werten überein. Für diese Abschätzung gilt:

$$d_L = x_1 + \{1,20 + (n_C - 1) 1,27\} + x_2 \quad (\text{\AA})$$

x_1 und x_2 sind die Abstände der Ammonium- bzw. Methylen-

Tab. 6

Analytische Zusammensetzung der n- Alkylammonium- Uvanite



n_C	Eintausch bei $p_H = 5 - 6$	Eintausch bei $p_H = 7 - 8$
	x	x
8	1,1	--
10	1,05	1,5
12	1,1	1,8
14	1,05	2,1
16	1,1	2,0
18	1,2	2,1

gruppe von der U,V- Ebene, $\{1,20 + (n_C - 1) 1,27\}$ ist die Länge einer gestreckten Alkylkette zwischen dem N- Atom und dem letzten C- Atom. Nimmt man an, daß die Ammonium- gruppe durch mehr oder weniger starke Wasserstoffbrücken an die über der U,V- Ebene in einem Abstand von $1,6 \text{ \AA}$ liegenden O- Atome gebunden ist, muß man mit einem Abstand von etwa $1,6 + 1,5 = 3,1 \pm 0,3 \text{ \AA}$ rechnen. Dieser Wert entspricht genau dem halben Schichtabstand des gut getrockneten NH_4 - Uvanits. Der van- der- Waals- Abstand der endständigen Methyl- gruppe der Alkylkette von der U,V- Ebene läßt sich abschätzen aus dem mittleren Abstand der O- Atome von der U,V- Schicht ($1,6 \text{ \AA}$) und den van- der- Waals- Radien einer Methylgruppe

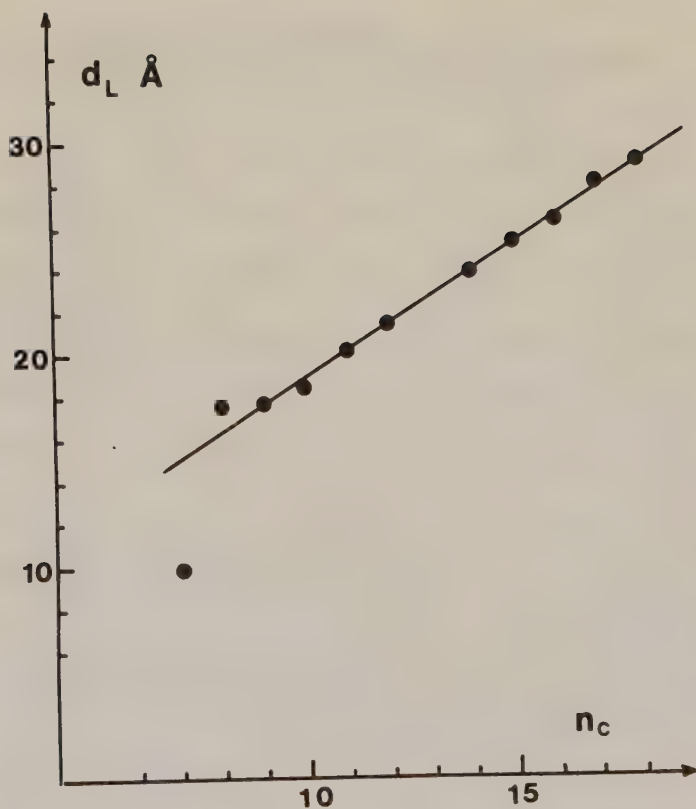


Abb.2 Schichtabstände d_L der n- Alkylammonium- Uvanite in Abhängigkeit von der Zahl n_C der C- Atome in der Alkylkette der n- Alkylammoniumionen

(ca. 2,0 Å) und eines Sauerstoffatoms (ca. 1,8 Å):

$$x_2 = 1,6 + 2,0 + 1,8 = 5,4 \pm 0,5 \text{ Å. Somit wird}$$

$$d_L = 9,7 + 1,27 (n_G - 1) \text{ (Å) } (\pm 1 \text{ Å}).$$

Die berechneten Werte sind um 1 - 2 Å höher als die beobachteten Schichtabstände, weil in der Rechnung nicht berücksichtigt wurde, daß die Methylen­gruppen zwischen die Sauerstoffatome der Uvanitschicht eintauchen können.

Wenn pro Elementarzelle ein Alkylammoniumion gebunden wird, wie es der Stöchiometrie $C_nH_{2n} + 1NH_3 \{UO_2V_3O_9\}$ entspricht, steht jedem Alkylammoniumion eine Fläche von $0,5 a_0^2 \cdot \sqrt{3} = 41 \text{ Å}^2$ (mit $a_0 = 6,84 \text{ Å}$) zur Verfügung. Ein senkrecht stehendes n- Alkylammoniumion benötigt jedoch nur 20 - 24 Å² (74), d.h. bei senkrecht stehenden n- Alkylammoniumionen kann nur eine relativ geringe Packungsdichte vorliegen. Von der pro Ion zur Verfügung stehenden Fläche (41 Å²) sind nur etwa 50% ausgefüllt. Bei einer gleichmäßigen Verteilung der Alkylammoniumionen wäre der mittlere Alkylkettenabstand 6,8 Å. Es ist unwahrscheinlich, daß eine solche Anordnung stabil ist; wahrscheinlich werden sich die Alkylammoniumionen zu Inseln zusammenlagern und wie Säulen den hohen Schichtabstand aufrecht halten. Dies könnte zu einer leichten Wellung der Schichten führen und damit zu den beobachteten wenig scharfen (001)- Interferenzen führen. Ähnliche Anordnungen müssen auch bei den H- Uranglimmern angenommen werden, bei denen ein Teil der Protonen im Schichtzwischenraum durch n- Alkylammoniumionen ersetzt ist. Hier tritt der hohe Schichtabstand bereits auf, wenn etwa 1/4 der stöchiometrischen Menge an n- Alkylammoniumionen eingeführt ist.

3.2.2 1 : 1- Intercalationskomplexe mit freiem Amin

Die schlechte Raumerfüllung läßt es verständlich erscheinen, daß die Struktur stabilisiert wird, wenn infolge des Gleichgewichtes



in der wässrigen Lösung zusätzlich zu dem durch Kationenaustausch gebundenen Alkylammoniumion freies Amin in den Schichtzwischenraum aufgenommen wird. Wie die Werte in Tab. 6 zeigen, kann im alkalischen Bereich auf 1 Mol $C_nH_{2n} + {}^1NH_3 \left\{ UO_2V_3O_9 \right\}$ noch 1 Mol Alkylamin eingelagert werden, so daß ein Intercalationskomplex mit einem Verhältnis freies Amin : Kation = 1 : 1 entsteht. In diesem Komplex wird eine fast maximale Raumerfüllung mit $41/2 = 20,5 \text{ \AA}^2$ pro Alkylkette erreicht und damit eine bessere Ordnung im Kristall ermöglicht. Dementsprechend werden auch die (00l)- Interferenzen intensiver und schärfer und bis zu mehreren Ordnungen erkennbar. Durch die günstigere Raumerfüllung sind diese 1 : 1- Intercalationskomplexe soweit stabilisiert, daß sie sich durch Auswaschen mit Äthanol- Wasser- Mischungen nicht oder nur sehr langsam zersetzen lassen.

Die Stabilität der 1 : 1- Komplexe ist aus energetischen Gründen verständlich. Die Dispersionsenergie zwischen den Alkylketten in einer monomolekularen Schicht ist (75):

$$\Phi_A = - 620 \left[\sum_{R_i} \frac{1}{R_i^5} + \frac{2 \pi}{3 q R_i^3} \right] \quad (\text{kcal/Mol } -CH_2-)$$

Bei trigonaler Symmetrie mit einem Abstand R_0 zwischen den Alkylketten wird

$$\Phi_A = - 620 \left[\frac{6,754}{R_0^5} + \frac{2 \pi}{3q (6,5 R_0)^3} \right] \quad (\text{kcal/Mol-CH}_2^-),$$

wenn die Summation bis $R_1 = 6,5 R_0$ ausgeführt und für größere R_1 integriert wird. q ist die Querschnittsfläche einer Alkylkette (ca. $20 \text{ \AA}^2$).

Für Alkylammonium- Uvanit mit einem Alkylammoniumion pro Elementarzelle und einem gleichmäßigen Abstand von $R_0 = 6,8 \text{ \AA}$ zwischen den Alkylketten errechnet sich eine Dispersionsenergie von nur $0,3 \text{ kcal/Mol-CH}_2^-$. Im 1 : 1-Komplex mit einem Alkylkettenabstand von $R_0 = 4,9 \text{ \AA}$ und zwei Alkylketten pro $\{\text{UO}_2\text{V}_3\text{O}_9\}^-$ beträgt Φ_A dagegen $1,5 \text{ kcal/Mol-CH}_2^-$. Das bedeutet bei einer Decylkette schon einen Energieunterschied von $2 \cdot 10 \cdot 1,5 - 10 \cdot 0,3 = 27 \text{ kcal}$ pro Mol Uvanit.

3.2.3 1 : 3-Intercalationskomplexe mit primären n- Alkanolen und n- Alkylaminen

Über die zur Erreichung einer guten Raumerfüllung in einer dichten monomolekularen Schicht notwendigen Menge hinaus können die Alkylammonium- Uvanite noch erhebliche Mengen langkettiger polarer organischer Moleküle aufnehmen (Alkanole, Alkylamine) und einen weiteren Typ von Intercalationskomplexen mit einem Molverhältnis Alkylammoniumion/polare Verbindung 1 : 3 ausbilden. Die Verhältnisse sind hier besonders übersichtlich, wenn die aufgenommenen

Neutramoleküle z. B. primäre n- Alkanole und n- Alkylamine eine gleiche C- Atomzahl (n_A) wie das n- Alkylammoniumion (n_C) haben.

3.2.3.1 Intercalationskomplexe mit $n_C = n_A$

Bei der Quellung unter primären n- Alkylaminen und n- Alkanolen mit gleicher C- Atomzahl im Molekül wie im n- Alkylammoniumion ($n = n_A = n_C$) treten im allgemeinen intensive, relativ scharfe (001)- Interferenzen auf. Lediglich bei kurzen Ketten ($n = 6 - 8$) sind weniger scharfe (001)- Interferenzen beobachtet worden. Die gemessenen Schichtabstände sind in Abb. 3 in Abhängigkeit von der Alkylkettenlänge n eingetragen. Sie ordnen sich zu zwei parallelen Geraden mit einer Steigung von $2,54 \text{ \AA}/\text{-CH}_2\text{-}$, die sich um $1,9 \text{ \AA}$ im Ordinatenabschnitt unterscheiden. Auf der oberen Geraden liegen die Schichtabstände für die Alkylamine mit $n \geq 12$, auf der unteren Geraden liegen die Schichtabstände für die Alkylamine mit $n = 6$ bis 11 und für die n- Alkanole.

Die Schichtabstandszunahme ($= 2,54 \text{ \AA}/\text{-CH}_2\text{-}$) ist gerade doppelt so groß wie die Projektion der C - C- Bindung einer Alkylkette mit all- trans- Konformation auf ihre Längsachse. Daraus folgt, daß die Alkylamin- bzw. Alkanolmoleküle zusammen mit den n- Alkylammoniumionen bimolekulare Schichten im Schichtzwischenraum bilden, in denen sie mit ihren Längsachsen senkrecht zu den Uvanitschichten stehen (Abb. 4 a). Die Absolutwerte der Schichtabstände stimmen mit diesem Modell überein. Die Schichtabstände berechnen sich nach

$$d_L = 2 x_1 + 2 \left\{ 1,20 + 1,27 (n_C - 1) \right\} + x_3$$

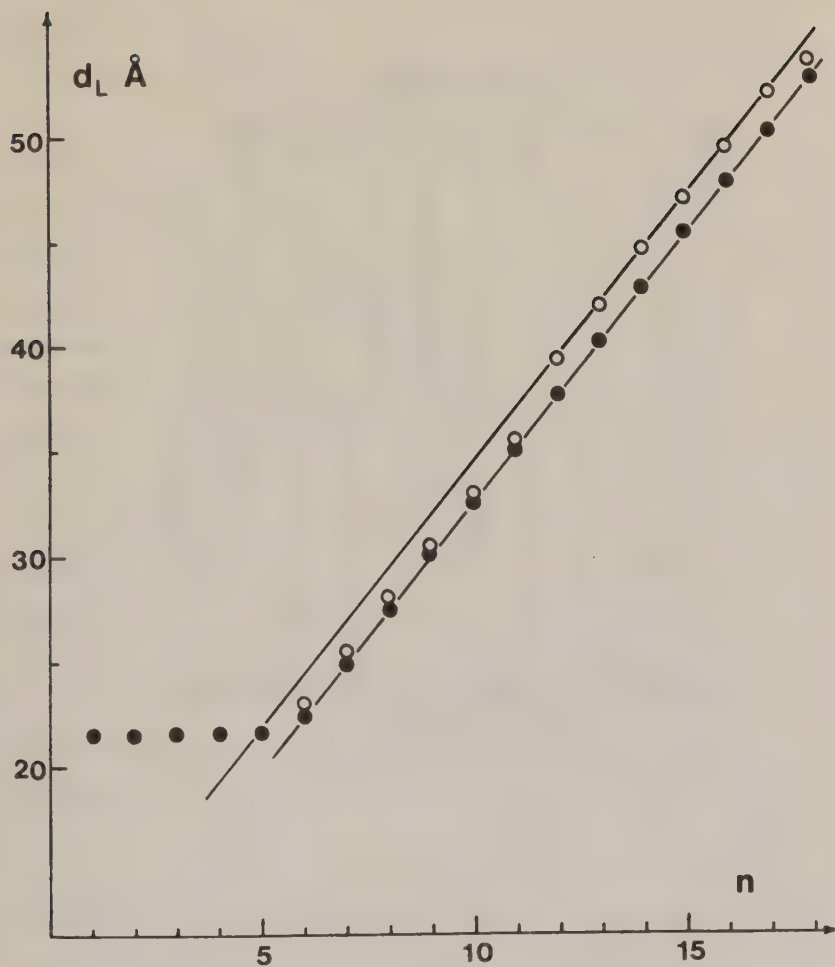


Abb. 3 Schichtabstände d_L der 1 : 3- Intercalationskomplexe der n- Alkylammonium- Uvanite mit n- Alkanolen (—●—●—) und n- Alkylaminen (—○—○—).

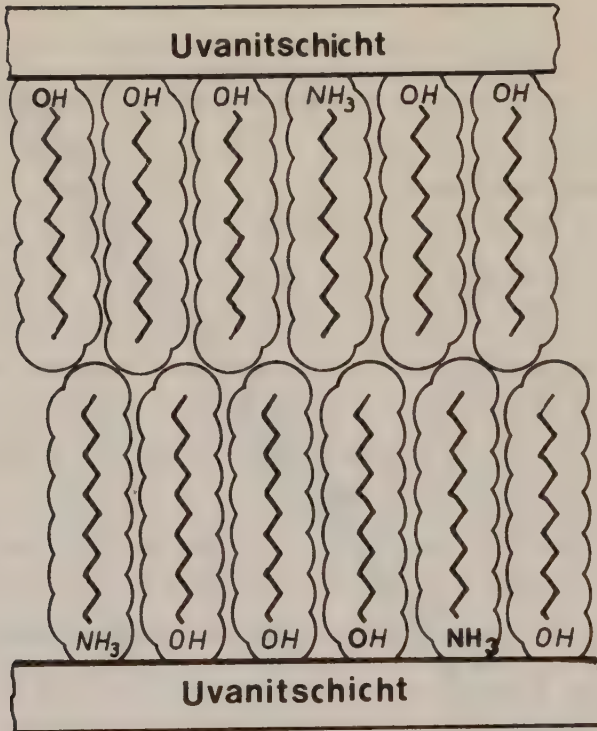


Abb. 4 Anordnungsmöglichkeiten der Alkylketten in
Intercalationskomplexen der Uranglimmer und Uvanite
a) Die Alkylketten der n- Alkylammoniumionen und
Alkanolmoleküle sind gleich lang

mit x_1 = Abstand der polaren Endgruppen ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}_3$) von der U,V- Ebene und x_3 = Abstand zwischen den in der Mittelebene des Schichtzwischenraumes aufeinander stoßenden Methylen-Endgruppen, der mit etwa 3 Å eingesetzt werden kann. Mit $x_1 = 3,1$ Å (vgl. S. 31) und $x_3 = 3$ Å erhält man

$$d_L = 9,1 + 2,54 n \quad (\text{Å})$$

Die hieraus berechneten Schichtabstände fallen mit der oberen Geraden zusammen, auf der die Schichtabstände der Komplexe mit langen n- Alkylaminen ($n_A \geq 12$) liegen. Offenbar sind dies die maximal möglichen Schichtabstände. Zur Deutung kann man eine stärkere Wechselwirkung zwischen den polaren Endgruppen der eingelagerten Moleküle und Ionen und der Uvanitschicht annehmen. Mit kurzen Alkylketten muß sich dann die Zuordnung der NH_3^+ - bzw. NH_2 - Gruppe zur Uvanitschicht, d.h. die „Oberflächenrauigkeit“ stark auswirken. Daher können mit solchen Kationen die Schichtabstände stärker verkürzt sein. Mit steigender Alkylkettenlänge sollte die van- der- Waals- Wechselwirkung zwischen den Alkylketten die polaren Wechselwirkungen überwiegen. Die Anordnung sollte daher von der Schichtmatrix weniger abhängen, d.h. es sollte eine gleichmäßigere und dichtere Packung der Alkylketten ermöglicht werden. In den Alkanolkomplexen könnte ein tieferes Eintauchen der OH- Gruppen zwischen die Sauerstoffatome der Uvanitschicht kleinere Werte von x_1 und damit etwas kürzere Schichtabstände liefern.

Man könnte auch versuchen, die beobachteten Unterschiede zwischen kurz- und langkettigen Komplexen durch Konformationsänderungen in den Alkylketten infolge Abweichungen von der all-trans- Struktur zu deuten. Derartige Konformationsänderungen wurden in ähnlichen Strukturen

bereits nachgewiesen (60; 76). Sie können schon bei Zimmertemperatur auftreten. Da sie jedoch vor allem bei längeren Alkylketten mit 10 und mehr C- Atomen deutlicher ausgeprägt sind, sollte der Schichtabstand im Gegensatz zu den experimentellen Beobachtungen vor allem bei den langkettigen Komplexen verkürzt sein.

3.2.3.2 Intercalationskomplexe mit $n_A \neq n_C$

Als Beispiel für die Schichtabstände von 1 : 3- Intercalationskomplexen mit unterschiedlich langen Alkylketten im Kation und primären Alkanol sind in Abb. 5 die Werte für n- Dodecylammonium- Uvanite unter Methanol, Äthanol... Octadecanol ($n_A = 1, 2, \dots, 18$) angegeben. Für $n_A = 1 - 5$ ist der Schichtabstand konstant $26,2 \text{ \AA}$; mit $n_A > 5$ steigt er mit der Kettenlänge an, jedoch nicht über den ganzen Bereich linear mit n_A . Man erkennt einen deutlichen Knickpunkt bei $n_A = 12 (= n_C)$. Mit n- Alkylaminen können derartige Messungen nicht durchgeführt werden, weil anstelle eines 1 : 3- Komplexes mit 2 verschiedenen Aminen $(C_nH_{2n} + {}^1NH_3) \cdot (C_nH_{2n'} + {}^1NH_2)_3 \cdot \{UO_2V_3O_9\}$ der einheitliche Komplex mit dem im Überschuß vorhandenen Amin z. B.

$(C_nH_{2n'} + {}^1NH_3) \cdot (C_nH_{2n'} + {}^1NH_2)_3 \cdot \{UO_2V_3O_9\}$ entsteht.

Ausgehend von den 1 : 1 Komplexen $(C_nH_{2n} + {}^1NH_3) \cdot (C_nH_{2n} + {}^1NH_2) \cdot \{UO_2V_3O_9\}$ können jedoch durch Zugabe der stöchiometrischen Menge Alkanol $(C_nH_{2n'} + {}^1OH)$ 1 : 1 : 2- Komplexe vom Typ $(C_nH_{2n} + {}^1NH_3) \cdot (C_nH_{2n} + {}^1NH_2) \cdot (C_nH_{2n'} + {}^1OH)_2 \cdot \{UO_2V_3O_9\}$ hergestellt werden.

Eine Deutung der Schichtabstände für verschieden lange Alkylketten im Kation und Alkanol ist schwieriger als für

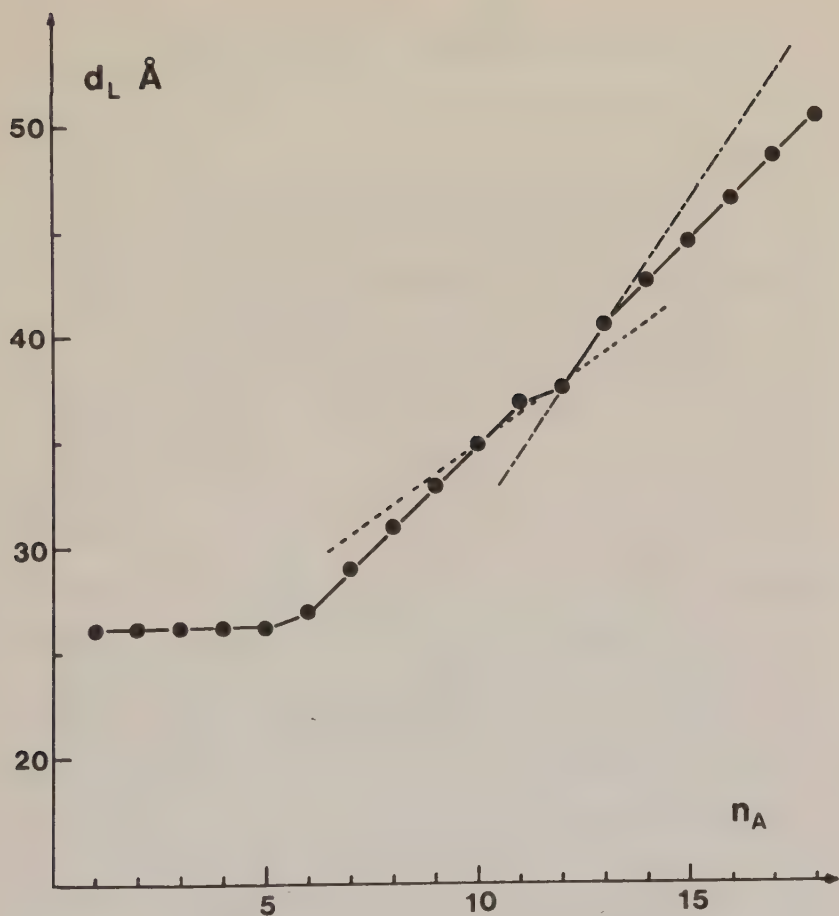


Abb. 5 Schichtabstände d_L der 1 : 3- Intercalationskomplexe von Dodecylammonium- Uvanit mit n- Alkanolen mit n_A C- Atomen in der Alkylkette

—●—●— experimentelle Werte

----- experimentelle Werte für $n_A = n_C$ von

Abb. 3

----- theoretische Werte nach Modell Abb. 4d

$n_A = n_C$. Bei den klassischen Uranglimmern hängt der Schichtabstand der Intercalationskomplexe nur von der Summe $n_A + n_C$ ab, nicht aber von n_A und n_C . Z. B. haben Präparate mit $n_A = 12$ und $n_C = 8$ gleiche Schichtabstände wie Präparate mit $n_A = n_C = 10$ und $n_A = 8, n_C = 12$ (78). Das hängt damit zusammen, daß die Intercalationskomplexe der Uranglimmer mit einer bimolekularen Anordnung von Alkylammoniumionen und Alkanolmolekülen im Schichtzwischenraum 1 : 1-Komplexe sind. Bei solchen Komplexen trifft auf jedes Alkylammoniumion ein Alkanolmolekül (Abb. 4b). Bei den Uvaniten mit einem Molverhältnis 1 : 3 ist einer derartige Struktur nicht mehr möglich. Würde die Dicke der organischen Zwischenschicht durch die übereinander stehenden kürzeren Alkylketten bestimmt, dann müßten sich die zu langen Alkylketten durch entsprechende Konformationsänderungen anpassen, was sicher eine schlechte laterale Raumerfüllung zur Folge hat. Wenn dagegen die übereinanderstehenden längeren Alkylketten die Schichtdicke bestimmen, sollten über den kleineren Alkylketten Hohlräume entstehen, die bei größeren Unterschieden in den Kettenlängen durch gauche- trans-gauche ($gt\bar{g}$)-Konformation (= Kinken, (60; 48; 77)) im Endbereich der zu langen Alkylketten verkürzt werden können. Im Extremfall können sehr kurz-kettige Alkanole zeolithisch in die Hohlräume zwischen den senkrecht stehenden Alkylammoniumionen eingelagert werden.

Aus den umfangreichen experimentellen Ergebnissen bei den n-Alkanolkomplexen der n-Alkylammonium-Schichtsilicate geht hervor, daß das zweite Modell das wahrschein-

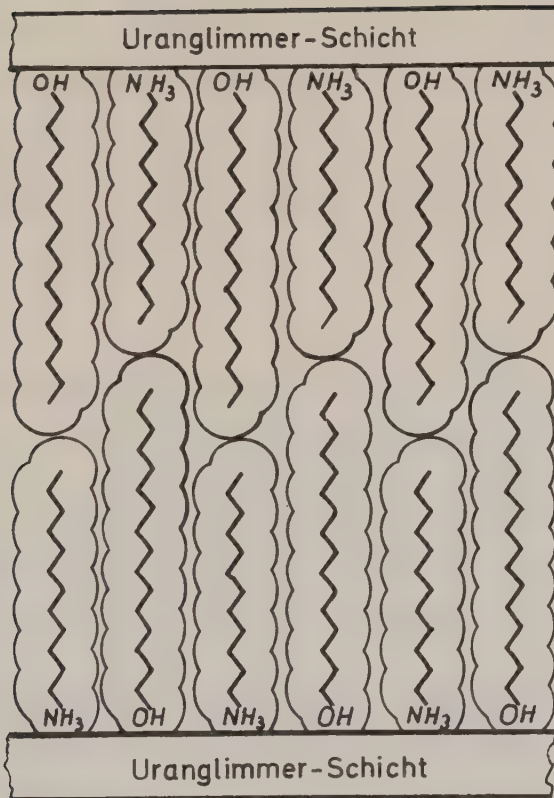


Abb. 4b Die Alkylketten von n- Alkylammoniumionen und Alkanol sind unterschiedlich lang:
dichte Verzahnung bei den 1 : 1- Komplexen der Uranglimmer

lichere ist (48).

Mit kurzkettigen Alkanolen ($n_A = 1 - 5$) tritt beim Dodecylammonium- Uvanit offenbar die zeolithische Struktur mit einem Schichtabstand von $26,2 \text{ \AA}$ auf. Durch die Auffüllung der Hohlräume zwischen den senkrecht stehenden Alkylammoniumionen werden die Schichten noch zusätzlich aufgeweitet, eventuell auch dadurch, daß sich Alkanolmoleküle zwischen die Uvanitschicht und die Methylen- CH_2 -Gruppen der Dodecylammoniumionen einschieben. Für senkrecht stehende Dodecylammoniumionen berechnet man nämlich nur einen Schichtabstand von $23,7 \text{ \AA}$. Ähnlich liegen die Verhältnisse auch bei anderen Kettenlängen im Kation. Z. B. findet man für Decylammonium- Uvanit unter Methanol bis Pentanol einen Schichtabstand von $24,4 \text{ \AA}$, während für die senkrecht stehende Monoschicht nur $21,2 \text{ \AA}$ berechnet werden.

Mit längeren Alkanolketten kommt es zur Ausbildung der Struktur mit einer bimolekularen Anordnung der n - Alkylammoniumionen und Alkanolmoleküle im Schichtzwischenraum. Da in den $1 : 3$ - Komplexen nur jede vierte Alkylkette vom Kation stammt, ist es verständlich, daß die Schichtabstände für $n_A > 12$ weitgehend durch die aufeinander treffenden Alkanolmoleküle bestimmt werden (Abb. 4c). Für $n_A = 12 - 14$ sind sie identisch mit den Werten für gleich lange Alkylketten (Abb. 3). Bei noch längeren Alkanolketten ($n_A > 15$) werden sie etwas niedriger (bei $n_A = 18$ um $2,4 \text{ \AA}$). Offenbar werden hier zu große Hohlräume zwischen den Alkylketten der Alkanolmoleküle und Alkylammoniumionen durch die Bildung von Kinken (= $gt\bar{g}$ - Konformationen) (77) in den Alkylketten der Alkanolmoleküle (60; 48) vermieden. Ist die Alkylkette des Alkanols dagegen kleiner als die des Kations, dann sollten die Schicht-

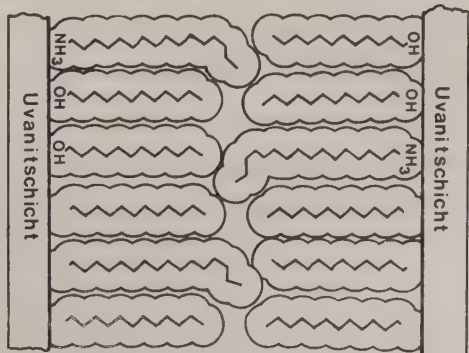
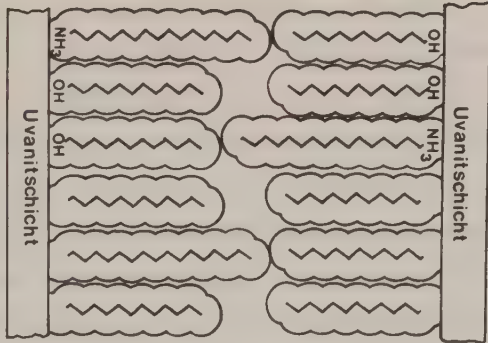
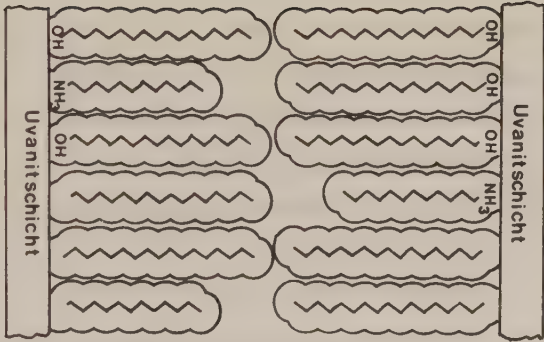


Abb.: 4c lockere Packung bei
den 1 : 3-Komplexen
des Uvanits; $n_A > n_C$

4d lockere Packung bei
den 1 : 3-Komplexen
des Uvanits; $n_A < n_C$

4e dichtere Packung bei
den 1 : 3-Komplexen
durch Bildung von Kin-
ken in den Alkylketten

ten durch aufeinander treffende Alkanolmoleküle und Dodecylammoniumionen auseinander gehalten werden (Abb. 4d). Die für dieses Modell berechneten Werte sind in Abb. 5 eingezeichnet. Man erkennt für $8 < n_A < 12$ eine gute Übereinstimmung. Für stärkere Unterschiede in den Alkylkettenlängen wird der beobachtete Schichtabstand wieder kleiner als die berechneten Werte, weil sich die Dodecylammoniumionen durch Konformationsänderungen verkürzen (Abb. 4e).

3.2.4 Temperaturabhängige Phasenumwandlungen in den 1 : 3- Komplexen und Bildung von Hochtemperatur- Komplexen

Auf die Existenz konformationsisomerer Formen, wie sie bisher wiederholt zur Deutung herangezogen wurden, weisen experimentell vor allem die unterschiedlichen Schichtabstände hin, die bei weitgehend ähnlichen Arbeitsbedingungen beobachtet wurden. Besonders ausgeprägt wurde das beim Arbeiten mit den bei Zimmertemperatur festen n- Alkanolen gefunden. Da diese zur Präparation vorübergehend auf höhere Temperaturen erwärmt werden müssen, können je nach Abkühlungsgeschwindigkeit unterschiedliche Gleichgewichtsformen eingefroren werden, die sich im Schichtabstand unterscheiden. Daher wurde die Temperaturabhängigkeit der Alkylammonium- Uvanit- Alkanol- Komplexe näher untersucht.

In allen bisher untersuchten Kombinationen von n_A und n_C wurde ein gleichartiger Gang der Schichtabstände

mit der Temperatur gefunden. Als Beispiel ist in Abb. 6 die Änderung der Schichtabstände von Decylammonium- Uvanit unter Tetradecanol und Tetradecylammonium- Uvanit unter Tetradecanol mit der Temperatur dargestellt. Mit steigender Temperatur nehmen die Schichtabstände zunächst stufenweise ab. Bei 65°C bzw. 80°C erniedrigen sie sich relativ stark, während sie dann wieder bei noch höherer Temperatur konstant bleiben bzw. nur noch wenig abnehmen. Derartige Schichtabstandsänderungen sind für Strukturen mit mono- oder bimolekularen Anordnungen langkettiger Alkylverbindungen charakteristisch. Man unterscheidet daher Tieftemperaturformen mit hohen Schichtabständen und Hochtemperaturformen mit niedrigeren Schichtabständen (60). Der Übergang in die Hochtemperaturform ist mit einer teilweisen Verdrängung des Alkanols aus dem Schichtzwischenraum verbunden.

Zusätzlich zu der Tieftemperatur-/Hochtemperatur-Umwandlung treten auch innerhalb der Existenzbereiche der Tieftemperaturform reversible Schichtabstandsänderungen von 1,0 bis 1,3 Å auf. Derartige Änderungen wurden auch in anderen Schichtkomplexen mit langkettigen Verbindungen z. B. Alkylammonium- Montmorilloniten beobachtet (60; 76). Als Ursache konnten spezielle Rotationsumwandlungen der Alkylketten (77) erkannt werden, die zu einer Verkürzung der Ketten durch „Kinken“ um 1,1 - 1,3 Å führen.

Die Struktur in der Hochtemperaturform läßt sich nicht durch ein einfaches Modell beschreiben. Wahrscheinlich spielen Kinken höherer Ordnung eine wesentliche Rolle (60). Die Schichtabstandsänderungen sind immer reversibel, je-

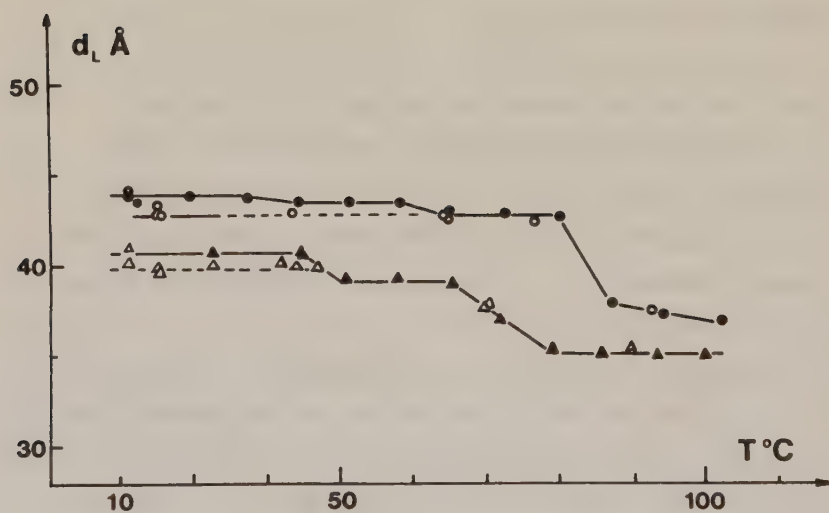


Abb. 6 Änderung der Schichtabstände d_L mit der Temperatur:
 —▲—▲— n- Decylammonium- Uvanit- n- Tetradecanol-
 Komplex
 —●—●— n- Tetradecylammonium- Uvanit- n- Tetra-
 decanol- Komplex
 —○, △— Hystereseerscheinungen beim Abkühlen der
 Komplexe

doch können Hysteresen auftreten. Besonders häufig wurde beobachtet, daß im Bereich der Tieftemperaturformen bei schneller Abkühlung im Schichtabstand eine Stufe weniger auftritt, sodaß z. B. bei $n_A = n_C = 14$ bei Zimmertemperatur nur ein Schichtabstand von $42,8 \text{ \AA}$ gefunden wird.

Derartige Hystereseerscheinungen können auch die Ursache für unterschiedliche Schichtabstände bei Zimmertemperatur sein. Besonders häufig treten derartige Effekte auf, wenn die über dem Schmelzpunkt der Alkanole erwärmten Präparate für Untersuchungen in Debye- Scherrer- Pulverkammern in Markröhrchen eingesaugt werden. Die Abkühlung im Markröhrchen erfolgt im allgemeinen so schnell, daß leicht Hochtemperaturformen eingefroren werden können. So wurden z. B. bei Präparaten von n- Decylammonium- Uvanniten unter Tetradecanol (und auch unter anderen n- Alkanolen), die bei 70°C hergestellt worden waren, bei Zimmertemperatur Schichtabstände von $37 \text{ \AA}$ gefunden, die genau dem Gleichgewichtsabstand bei 70°C entsprechen.

II

HEWETTIT

Der Uvanit kann praktisch als hexagonaler Uranglimmer aufgefaßt werden. Dabei sollten für die Bindungsverhältnisse innerhalb der anionischen Schicht die Uranylionen eine wesentliche Rolle spielen. In einem zweiten Modellsystem sollte daher ein reines Vanadat mit Schichtstruktur untersucht werden. Für diese Untersuchungen wurde das Mineral Hewettit gewählt, dessen Quellungsvermögen schon von A. Weiß (79) festgestellt worden war. Ähnlich wie beim Uvanit sollte auch hier versucht werden, eine Synthese auszuarbeiten, so daß die Untersuchungen auf breiterer Basis unabhängig von der Beschaffung des recht seltenen Materials durchgeführt werden konnten.

Hewettit ist ein Calciumvanadat der ungefähren Zusammensetzung $\text{Ca}(\text{V}_6\text{O}_{16}) \cdot n \text{H}_2\text{O}$. Die Benennung erinnert an D. Foster Hewett (80). Das Mineral ist zum ersten Male von Hillebrand, Merwin und Wright (81) beschrieben worden. Die Zusammensetzung ist variabel. Eine Natriumreiche Form wurde als Barnesit bezeichnet. In der nachfolgenden Tab. 7 sind die Gitterkonstanten natürlicher Proben mit dem Anion $(\text{V}_3\text{O}_8)^-$ zusammengestellt (82 - 86).

Beim Entwässern geht der Hewettit in eine wasserärmere Form, den Metahewettit über, die sich im wesentlichen durch die Länge der c-Achse und wahrscheinlich aber auch durch die Symmetrie der Elementarzelle unterscheidet. Der Übergang Hewettit-Metahewettit ist reversibel. Wie in den folgenden Untersuchungen noch gezeigt wird, sind

Tab. 7

Gitterkonstanten der Hewetit- Gruppe

Mineral	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Achsenwinkel	Raumgruppe	Z
Hewetit mit 9 H ₂ O	12,56	3,61	11,47	97°	C _{2h} ¹ - P2/m	1
Hewetit mit 5,5 H ₂ O	12,30	3,61	10,25	113°	C _{2h} ¹ - P2/m	1
Metahewetit	12,25	3,61	2 • 9,27	118°	C _{2h} ³ - A2/m	2
Barnesit oder Na- Hewetit	12,18	3,61	7,80	95°	C _{2h} ¹ - P2/m	1
Barnesit	12,17	3,60	7,78	95°	-----	1
Na- Ca- Hewetit	12,26	3,58	8,11	92°	C ₂ ² - P2 ₁ oder C _{2h} - P2 ₁ /m	1

die Kationen des Hewettits gegen andere Kationen austauschbar. Mit der Art der austauschfähigen Kationen ändert sich auch der Wassergehalt. Die Aufteilung in verschiedene Minerale (Tab. 7) je nach der Art und Menge der austauschfähigen Kationen wird daher den strukturellen Verhältnissen nicht gerecht und ist nur historisch zu bewerten.

Da für die Untersuchungen am natürlichen Mineral nur wenige Milligramm zur Verfügung standen, mußte auf die Synthese der Verbindung besonderer Wert gelegt werden. Dabei war von vornherein klar, daß die Chemie von Vanadaten mit Schichtstrukturen sehr komplex ist, weil je nach dem Sauerstoffpartialdruck das Verhältnis V^{4+} zu V^{5+} innerhalb weiter Grenzen variabel ist und wahrscheinlich auch erhebliche Phasenbreiten bestehen. Einen Hinweis darauf kann man aus der Komplexität des reinen Vanadin- Sauerstoffsystems entnehmen, in dem mindestens 25 verschiedene Phasen von $VO_{0,06}$ - $VO_{2,5}$ existieren (87 - 95). Die Verhältnisse werden noch weiterhin kompliziert, weil in den Bereich der Zusammensetzung des Hewettits auch die Vanadin- Bronzen mit ihren verschiedenen Strukturtypen fallen. Im folgenden soll über die Verhältnisse bei den Bronzen ein kurzer Überblick gegeben werden.

1 VANADIN- BRONZEN

Unter den Vanadin- Bronzen versteht man Phasen des Typs, $MV_5O_{13} - x$, $M_xV_2O_5$, $MV_3O_8 - x$, u. a., bei denen Vanadin gleichzeitig in verschiedenen Oxidationsstufen, mit Sauerstoff koordiniert, vorkommt. Die Strukturen dieser Bronzen sind sehr kompliziert, da die verschiedenen Oxidationsstufen des Vanadins unterschiedliche Koordinationspolyeder ausbilden, z. B. trigonale Bipyramiden und Oktaeder, die alle mehr oder weniger verzerrt sind. Diese Polyeder können nun in mannigfaltiger Weise über Ecken oder Kanten so miteinander verknüpft sein, daß sich Ketten-oder Schichtverbände ausbilden, zwischen denen die Kationen (M) liegen. In den anionischen Schichtverbänden scheinen die Vanadin-Ionen nicht in extrem differierenden Oxidationsstufen vorzukommen, im allgemeinen nur als V^{4+} und V^{5+} . Weiter auseinanderliegende Oxidationsstufen sind in der Literatur bislang noch nicht beschrieben worden. Auf welche Weise sich die Polyeder miteinander vernetzen, hängt stark vom Verhältnis V^{4+} zu V^{5+} ab, das wiederum von der Art des Kations M mitbestimmt wird. Durch Kationenaustausch nach der Synthese bietet sich vielfach die Möglichkeit, auch ungewöhnliche Strukturtypen metastabil zu erhalten.

Im folgenden wird ein kurzer Überblick über die Li-, Na- und K- Bronzen gegeben.

1.1 Li- Bronzen

Das System $Li_2O / V_2O_5 / V_2O_4$ ist ausführlich untersucht worden (96 - 100; 104). Durch eine Reihe von Struktur-

Phasenbezeichnungen, Phasenbreiten und Bauprinzipien der Li-Bronzen

Zusammensetzung	Bezeichnung	Struktur
$\text{Li}_2\text{V}_2\text{O}_5$		
0 < x ≤ 0,04	α	orthorhombisch; trigonale Bipyramiden, über eine gemeinsame Kante (0 - 0) zu Zweiergruppen verknüpft, sonst große Ähnlichkeit mit V_2O_5 . Li-Atome: Nicht genau lokalisierbar; vermutlich: Trigonal-prismatische Koordination.
0,22 ≤ x ≤ 0,37	β	monoklin; isotyp mit $\beta\text{-Na}_2\text{-xV}_6\text{O}_{15}$; Zweiergruppen von Oktaedern über eine gemeinsame Kante verknüpft. Diese Gruppen sind über gemeinsame Ecken durch trigonale Bipyramiden verbunden. Li-Atome: Im Zentrum eines 0-Dodekaeders.
0,44 ≤ x ≤ 0,49	β'	monoklin; Koordinationsverhältnisse des Vanadins wie bei der β -Phase. Jedoch Li statistisch verteilt in stark verzerrten Tetraedern.
0,88 ≤ x ≤ 1,00	γ	orthorhombisch; Zweiergruppen von trigonalen Bipyramiden, über gemeinsame Kante verknüpft. Diese Gruppen sind über gemeinsame Ecken durch trigonale Bipyramiden miteinander vernetzt. Li-Atome: Verzerrt oktaedrische Koordination.

Tab. 8
(Fortsetzung)

Zusammensetzung	Bezeichnung	Struktur
$\text{Li}_1 + x\text{V}_3\text{O}_8$		
0 $\leq x \leq 0,5$	γ	monoklin; kantenverknüpfte Zweier- und Dreiergruppen von Oktaedern, über gemeinsame Ecken durch trigonale Bipyramiden miteinander verknüpft.

Tab. 9

Phasenbreiten, Phasenbezeichnungen und Bauprinzipien der Na-Bronzen

Zusammensetzung	Bezeichnung	Struktur
$\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$		
0 $\leq x \leq 0,02$	α	orthorhombisch; nahezu isotyp mit der α -Li-Phase.
0,22 $\leq x \leq 0,40$	β	monoklin; isotyp mit der β -Li-Phase.
0,65 $\leq x \leq 0,69$	----	unbekannt.

Tab. 9
(Fortsetzung)

Zusammensetzung	Bezeichnung	Struktur
$\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$		
$0,70 \leq x \leq 1,00$	α'	orthorhombisch; sehr ähnlich der α -Na-Phase.
$1,28 \leq x \leq 1,45$	γ	unbekannt.
$1,68 \leq x \leq 1,82$	κ	rhomboedrisch; Struktur unbekannt.
$\text{Na}_1 + x\text{V}_3\text{O}_8$		
$0 \approx x$	γ	monoklin; isotyp mit der γ -Li-Phase.

Tab. 10

Phasenbreiten, Phasenbezeichnungen und Bauprinzipien der K-Bronzen

Zusammensetzung	Bezeichnung	Struktur
$\text{K}_2 + \gamma\text{V}_8\text{O}_{21}$		monoklin; Struktur unbekannt.
$0,05 \leq \gamma \leq 0,65$	ψ	

Tab. 10
(Fortsetzung)

Zusammensetzung	Bezeichnung	Struktur
$K_1 + wV_5^{O_{13}}$ $0,25 < w < 0,50$	-----	unbekannt.
$KV_3^{O_8} - x$ $0,05 < x < 0,12$	-----	unbekannt.
$K_2V_8^{O_{21}} - y$ $0 < y < 0,05$	-----	unbekannt.
$KV_5^{O_{13}} - z$ (koexistiert mit der Phase $K_{0,13}V_2^{O_5}$)	-----	unbekannt.
$K_xV_2^{O_5}$		
$0 < x < 0,01$	α	unbekannt.
$0,19 \leq x \leq 0,27$	β	monoklin; Struktur unbekannt.
$0,37 \leq x \leq 0,40$	λ (metastabil)	monoklin; Struktur unbekannt.
$0,42 \leq x \leq 0,44$	μ	unbekannt.
$x \approx 0,51$	ν	monoklin; Struktur unbekannt.
$0,61 \leq x \leq 0,65$	ν'	monoklin; Struktur unbekannt.
$1,05 \leq x \leq 1,20$	φ	kubisch; Struktur unbekannt.

bestimmungen ist auch schon ein weitgehender Einblick in die Bauprinzipien bekannt geworden. Die Tab. 8 stellt die Phasenbezeichnungen, Phasenbreiten und Bauprinzipien dar.

1.2 Na- Bronzen

Das System $\text{Na}_2\text{O} / \text{V}_2\text{O}_5 / \text{V}_2\text{O}_4$ ist mehrfach untersucht worden (96 - 97; 100 - 103; 105 - 109). Die Angaben der verschiedenen Autoren sind nicht immer hundertprozentig zur Deckung zu bringen. In der Tab. 9 sind die wichtigsten Phasen, die Phasenbreiten und die bisher bekannt gewordenen strukturellen Merkmale zusammengestellt.

1.3 K- Bronzen

Das Phasensystem $\text{K}_2\text{O} / \text{V}_2\text{O}_5 / \text{V}_2\text{O}_4$ wurde von vielen Autoren untersucht (110 - 116). In jüngerer Zeit beschäftigten sich vor allem A. A. Fotiev, M. P. Glazyrin und S. J. Alyamovskii (114) mit diesem komplexen System. Sie fanden die Bronzen KV_6O_{15} und $\text{KV}_4\text{O}_{10,5-x}$. J. Lukács, C. Strusievici und C. Liteanu (116) beschrieben drei Phasen im System $\text{K}_x\text{V}_2\text{O}_5$. P. Hagenmuller und M. Pouchard (115) fanden im Bereich $\text{K}_x\text{V}_2\text{O}_5$ sieben Phasen. Diese und weitere K- Bronzen sind in Tab. 10 zusammengestellt.

1.4 Bronzen von weiteren Elementen

Die Existenz von Vanadin- Bronzen ist nicht auf die bisher aufgeführten Kationen beschränkt. Weitere Bronzen wurden vom Cäsium ($\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5$) (117); Thallium ($\text{Tl}_2\text{V}_2\text{O}_5$) (118); Blei ($\text{Pb}_x\text{V}_2\text{O}_5$) (119); Silber ($\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$) (120; 121); Kupfer ($\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$) (121); Calcium ($\text{Ca}_x\text{V}_2\text{O}_5$) (122) und Eisen ($\text{Fe}_x\text{V}_2\text{O}_5$)

(123) beschrieben. Im Rahmen dieser Arbeit sind diese Systeme jedoch von untergeordneter Bedeutung. Sie werden daher nicht weiter besprochen.

Hewettit könnte formal als Calcium- Vanadin- Bronze der ungefähren Stöchiometrie $\text{Ca}_1 + x \text{V}_6\text{O}_{16}$ angesprochen werden. Über diesen Bereich des Systems $\text{CaO}/\text{V}_2\text{O}_5/\text{V}_2\text{O}_4$ liegen in der Literatur aber noch keine Angaben vor. Aus den Untersuchungen von A. Weiß, K. Hartl und E. Michel an natürlichem Hewettit sind das Kationenaustauschvermögen und die Bildung von Schichtsolvaten bekannt (79). Die Li- und Na- Verbindung, die über eine solche Ionenaustauschreaktion zu gewinnen sind, erwiesen sich als relativ stabil. Es lag daher nahe, bei der Synthese zunächst zur Li- oder Na- Verbindung zu gelangen und dann erst in einer Sekundärreaktion Hewettit herzustellen.

Ein derartiges Vorgehen setzt eine genaue Kenntnis möglichst vieler Eigenschaften von Hewettit voraus, insbesondere über solche, die Auskunft über die Befähigung zum Kationenaustausch und zur Bildung von Schichtsolvaten geben.

Über den natürlichen Hewettit liegen diesbezüglich nur sehr wenige Daten vor, da das natürliche Mineral nur sehr schwer zu beschaffen ist. A. Weiß, K. Hartl und E. Michel konnten in orientierenden Versuchen zeigen, daß ein synthetisches Natrium- Vanadat, eine Bronze, den Eigenschaften des natürlichen Hewettits sehr nahe kommt (79). Diese Bronze gehört in den Bereich des γ - $\text{Li}_1 + x \text{V}_3\text{O}_8$ - Typs. Röntgenographisch stimmen der natürliche Hewettit und die synthetische Bronze sehr gut überein.

(bezüglich der feineren Unterschiede s.: (85)). Ferner zeigt diese Bronze die Kriterien für ein Vanadat- Schichtengitter, nämlich die Fähigkeit zum Kationenaustausch und zur Bildung von Schichtsolvaten. Tauscht man in dem natürlichen Hewettit die Ca^{2+} - Ionen gegen Na^{+} - Ionen aus, so erhält man bei der Solvatbildung unter Wasser fast gleiche Schichtabstände. Ferner ergeben sich bei den n-Alkylammonium/ n- Alkylamin- Komplexen bemerkenswerte Übereinstimmungen oder Ähnlichkeiten in den Schichtabständen (Tab. 11). Es lag daher nahe, die synthetische Bronze näher zu studieren.

Tab. 11

Vergleich der Schichtabstände für den natürlichen Hewettit und die synthetische Na- Bronze

Natürlicher Hewettit u. synthet. Na- Bronze + H_2O		n	n- $\text{C}_n\text{H}_{2n} + {}^1\text{NH}_3$ -(- Hew; - Bronze) + n- $\text{C}_n\text{H}_{2n} + {}^1\text{NH}_2$	
Natürlicher Hewettit d (Å)	Synthet. Bronze d (Å)		Natürlicher Hewettit d (Å)	Synthet. Bronze d (Å)
8,0	7,3	6	19,6	19,6
		10	33,6	33,6
		12	39,6	38,0

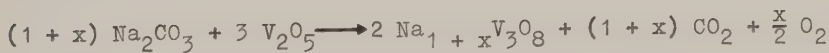
2 EIGENE VERSUCHE zur DARSTELLUNG von HEWETTIT

Die Fähigkeit einer Schichtverbindung zum Kationenaustausch und zur innerkristallinen Quellung hängt mit

der Ladungsdichte im Schichtanion zusammen. Beide Eigenschaften sind umso besser ausgeprägt, je niedriger die Ladungsdichte ist. Daher sollte bei der eigenen Synthese die Zahl der Zwischenschichtkationen möglichst klein gehalten werden, was wiederum eine geringe negative Schichtladung und somit einen möglichst niedrigen Gehalt an V^{4+} im anionischen Schichtverband bedeutet. Aus dem Studium bei den hoch geladenen silicatischen Glimmern ist bekannt, daß der Ionenaustausch gehemmt wird oder völlig unterbleibt, wenn die negative Schichtladung einen oberen Grenzwert überschreitet. Da nach den Angaben in der Literatur die Phasenbreiten bei den Li- Bronzen wesentlich größer sind als bei den Na- Bronzen, wurde der Synthese der letzteren der Vorzug gegeben.

2.1 MATERIAL und METHODEN

Zur Synthese der gewünschten Na- Bronze wurden Na_2CO_3 und V_2O_5 in variablen Verhältnissen nach der Gleichung



umgesetzt. Um den V^{4+} - Gehalt möglichst niedrig zu halten, wurden die fein gepulverten und gut durchmengten Ausgangsmischungen unter oxidierenden Bedingungen einmal im O_2 - Strom, zum anderen Mal unter Zusatz von Na_2O_2 oder $NaNO_3$ in einem Porzellantiegel geschmolzen und zur Kristallisation langsam abgekühlt. In weiteren Versuchsreihen wurde V_2O_5 direkt zu einem großen Überschuß der Oxidationsmittel Na_2O_2 oder

NaNO_3 gegeben. Die Reaktionsprodukte wurden nach Zerschlagen des Porzellantieglers mechanisch von Porzellanfragmenten getrennt. Sie waren in der Regel gut kristallisiert und bestanden immer aus zusammengebackenen, tiefbraunen Nadeln. Bei einem Verhältnis von $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{V}_2\text{O}_5 = 1 : 3$ enthielten die Präparate noch freies V_2O_5 . Um den Gehalt an letzterem im Reaktionsprodukt herabzudrücken, wurde der Anteil des Na_2CO_3 auf das Molverhältnis $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{V}_2\text{O}_5 = 2 : 3$ erhöht. Dann erschien allerdings ein Teil des Vanadins als NaVO_3 , das jedoch durch Waschen mit Wasser entfernt werden konnte. Die experimentellen Bedingungen und die Ergebnisse für die einzelnen Ansätze sind in Tab. 12 zusammengestellt. Wegen der Bedeutung der Ladungsdichte für viele Eigenschaften wurden die untersuchten Präparate, soweit dies möglich war, analytisch charakterisiert. Das Vanadin wurde potentiometrisch mit Ce^{4+} titriert, der Na- Gehalt flammenphotometrisch und der Sauerstoffgehalt durch Differenzbildung ermittelt. Besondere Probleme ergaben sich, weil einerseits Gemenge verschiedener Phasen, andererseits auch erhebliche Phasenbreiten mit wechselnden Na^+ - und V^{4+} - Gehalten auftreten können und unter Umständen auch Defizite im Sauerstoffgehalt möglich sind. Analytisch können jedoch nur Mittelwerte erfaßt werden.

Im einzelnen wurde dabei folgendermaßen verfahren:
Die Präparate wurden durch Waschen mit enthärtetem Wasser von beigemengtem NaVO_3 bis zur negativen Reaktion im Waschwasser befreit. Vor der Einwaage (ca. 1 g) wurden die Präparate über P_4O_{10} im Vakuum (0,1 Torr) bei 150°C 24^{h} getrocknet. Zur Analyse wurden sie in heißer konzen-

Tab. 12

Experimentelle Bedingungen und Ergebnisse der Synthese von Hewetit (Na₁ + x V₃O₈)

Ansatz	Ausgangsstoffe		Oxidationsmittel		Reaktionsbedingungen		Reaktionsprodukte	
	(mmol)		(mmol)	(bei O ₂ in Blasen/sec (±5))	Temp. (°C)	Dauer (h)	Abküh- lung (h)	
Nr.	V ₂ O ₅	Na ₂ CO ₃	Na ₂ O ₂	NaNO ₃	O ₂			
1	30	10	--	--	15	800	3	2
								braunes Produkt + unumgesetztes V ₂ O ₅ ;
2	"	20	1,3	--	"	690	"	"
								Na _{1,18} V ₃ O ₈ ;
3	"	"	2,6	--	"	"	"	"
								" ;
4	"	"	3,9	--	"	"	"	"
								NaVO ₃ ;
5	"	"	--	--	1,17	700	"	"
								Na _{1,18} V ₃ O ₈ ;
6	"	"	--	--	2,34	"	"	"
								" ;
7	"	"	--	--	3,51	"	"	"
								" ;
8	"	"	--	--	4,68	"	"	"
								NaVO ₃ ;
9	"	--	--	40	"	350	96	"
								braunes Produkt + unumgesetztes V ₂ O ₅ ;
10	"	--	40	--	"	500	"	"
								NaVO ₃ + V ₂ O ₅ ;
11	"	--	30	--	"	"	"	"
								braunes Produkt + unumgesetztes V ₂ O ₅ ;
12	"	10	--	2,34	"	700	3	"
								Na _{1,18} V ₃ O ₈ ;
13	"	"	--	3,51	"	"	"	"
								" ;
14	"	"	3,9	--	"	"	"	"
								" ;
15	"	"	"	--	"	"	"	10
								" ;

trierter H_2SO_4 gelöst.

2.1.1 Bestimmung des Gesamtvanadin- Gehaltes

Ein aliquoter Teil der Analysenlösung wurde im Cd-Amalgam- Reduktor bei $p_{\text{H}} = 1,5$ reduziert. Ein geringerer p_{H} empfahl sich nicht, da andernfalls aus H_2SO_4 H_2S gebildet wurde, bei höherem p_{H} wurde V^{5+} nicht vollständig zu V^{2+} reduziert, wie Eichserien ergaben. Die Titration erfolgte bei 80°C mit $0,1 \text{ n Ce} - (\text{IV}) - \text{sulfatlösung}$. Alle Arbeiten wurden in einer N_2 - Schutzgasatmosphäre und mit O_2 - freiem Wasser ausgeführt.

Die Titrationskurve hatte drei Äquivalenzpunkte, die den Übergängen $\text{V}^{2+} \longrightarrow \text{V}^{3+}$, $\text{V}^{3+} \longrightarrow \text{V}^{4+}$ und $\text{V}^{4+} \longrightarrow \text{V}^{5+}$ entsprachen. Bei sorgfältigem Arbeiten konnten alle 3 Sprünge ausgewertet werden. Der Verbrauch an Oxidationsmittel bis zum 1. Sprung wies die größte Fehlergrenze auf.

2.1.2 Bestimmung des V^{4+} - Gehaltes

Ein aliquoter Teil der Analysenlösung wurde ohne vorherige Reduktion mit $0,1 \text{ n Ce}^{4+}$ - Lösung titriert. Hierbei hatte die Titrationskurve nur einen einzigen Äquivalenzpunkt ($\text{V}^{4+} \longrightarrow \text{V}^{5+}$). Mit verdünnteren Ce^{4+} - Lösungen war der Äquivalenzpunkt schlechter erkennbar. Die Ermittlung sehr kleiner V^{4+} - Gehalte (ca. 3%) erforderte daher relativ große Einwaagen (ca. 1 g). Trotzdem waren die Fehlergrenzen nicht unter 2% herabzudrücken. Die Proben aus einer Analysensubstanz wurden jeweils dreimal titriert.

2.1.3 Bestimmung des Na^+ - Gehaltes

Bei der flammenphotometrischen Bestimmung wurden Eich-

Lösungen mit dem analytisch ermittelten V^{4+} - und V^{5+} -Gehalt und den zur Lösung der Analysensubstanz notwendigen Menge H_2SO_4 verwendet. Der Na^+ -Gehalt im enthärteten Wasser wurde ebenfalls berücksichtigt.

2.2 ERGEBNISSE und DISKUSSION

Alle Präparate, von denen genügend Substanz erhalten werden konnte, wurden auf ihren V^{4+} -Gehalt hin untersucht. Die Gehalte an V^{4+} waren unabhängig vom Oxidationsmittel innerhalb der Fehlergrenzen bei allen Ansätzen gleich. Trotz stark oxidierender Bedingungen ließ sich also in keinem Fall ein V^{4+} -freies Produkt isolieren. Daher erscheint es auch zweifelhaft, ob das in der Literatur postulierte $Na_1 + x V_3O_8$ mit $x = 0$ überhaupt existenzfähig ist. Der Grund für das Auftreten eines stets V^{4+} -haltigen Produktes dürfte wohl in der größeren thermodynamischen Stabilität der dichter gepackten Kationen im Schichtzwischenraum zu suchen sein. Weitere Untersuchungen mit höherwertigen Kationen könnten in dieser Hinsicht vielleicht weiteren Aufschluß geben. In einem solchen Fall sollte der Gehalt an V^{4+} noch stärker ansteigen, da die Kationendichte im Schichtzwischenraum von vornherein stark verringert wäre.

Das Präparat aus Ansatz Nr. 3 wurde ausführlicher untersucht. Die Analysenergebnisse sind in Tab. 13 zusammengestellt.

Tab. 13

Analysenergebnisse von $\text{Na}_1 + x\text{V}_3\text{O}_8$

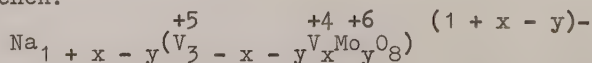
Oxide	Gefundene Werte	Für die abgeleitete
	(Gew.-%)	Formel berechnete Werte (Gew.-%)
Na_2O	12,0	11,9
V_2O_5	84,5	83,2
V_2O_4	4,76	4,85
Summe	101,26	99,95

Die experimentelle Fehlergrenze betrug $\pm 2\%$. Die Ergebnisse führten zu der Formel $\text{Na}_{1,18}(\text{V}_{2,82}^{\text{+5}}\text{V}_{0,18}^{\text{+4}}\text{O}_8)$.

3 MOLYBDÄNHALTIGE HEWETTITE

Da bei den vorstehend beschriebenen Ansätzen die Ladungsdichte nicht stark variiert werden konnte, wurde versucht, durch Einbau anderer Kationen die Ladungsdichte zu verändern. Deshalb wurde die Möglichkeit studiert, V^{5+} durch Mo^{6+} zu substituieren.

Rein formal ist zu erwarten, daß durch Einbau von Mo^{6+} die Anionenschichtladung verringert wird, wenn V^{5+} durch Mo^{6+} ersetzt wird. Voraussetzung ist dabei natürlich, daß der Gehalt an V^{4+} hierbei konstant bleibt. Nachstehend aufgeführte Formel soll den eben geschilderten Sachverhalt verdeutlichen:



4 MATERIAL und METHODEN

Zur Darstellung wurden fein pulverisierte und gut durchmischte Gemenge aus V_2O_5 , Na_2CO_3 und Na_2MoO_4 in einem Porzellantiegel im Sauerstoffstrom geschmolzen. Auf einen Zusatz von anderen Oxidationsmitteln wurde verzichtet. Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte erfolgte wie bei den vorhergehenden Versuchen. Die Reaktionsprodukte waren gut kristallisiert und hatten im Vergleich zu den Mo^{6+} -freien Produkten einen mehr hellbraunen Farbton. In der Tab. 14 sind die Versuchsbedingungen und Ergebnisse zusammengestellt.

Analytisch ergaben sich bei den Mo^{6+} -haltigen Proben besondere Probleme, weil Vanadin und Molybdän vorher getrennt werden mußten. Dazu wurden Ionenaustauscher verwendet (stark saurer Kationenaustauscher Nr. I von Merck, Kapazität: 4,5 mval/g). Die gewaschenen und bei $150^\circ C$ im Vakuum (0,1 Torr) getrockneten Proben wurden in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und mit NaOH auf $p_H = 1,5$ eingestellt. Die Länge der Austauschersäule betrug 100 cm, der innere Querschnitt 5 cm; als Aufsatz war ein Kolben von 1 l Inhalt angeschmolzen. Die Eluation von Mo^{6+} erfolgte mit Ammoniumphosphatlösung, die des Vanadins mit 3,5 n HCl. Da die Originalliteratur (124) nicht zugänglich war, wurde das jeweilige Elutionsvermögen einer entsprechenden Testlösung ausprobiert, die durch Zusatz von Phosphorsäure mit wechselnden Mengen NH_3 -Lösung umgesetzt wurde. Ein p_H von 9 erwies sich als optimal. Trotz ziemlich konzentrierter Lösungen wurden beträchtliche Eluationsvolumina benötigt, für eine Einwaage von ca. 1,3 g, 600 ml

Tab. 14

Experimentelle Bedingungen und Ergebnisse der Synthese von Mo-Hewettit

Ansatz Nr.	Ausgangsstoffe (mmol)			Molverhältnis	Oxidations- mittel O ₂ Blasen/sec	Reaktions- bedingungen Temp.	Reaktions- dauer	Abküh- lung	Reaktions- produkte
	V ₂ O ₅	Na ₂ CO ₃	Na ₂ MoO ₄	Mo : V	(± 5)	(°C)	(h)	(h)	
1	30	20	15	1 : 4	15	700	4	2	-)
2	"	"	12	1 : 5	"	"	"	"	"
3	"	"	6,67	1 : 9	"	"	"	"	"
4	"	"	6,00	1 : 10	"	"	"	"	"
5	"	"	5,46	1 : 11	"	"	"	"	+) "
6	"	"	5,00	1 : 12	"	"	"	"	"
7	"	"	4,61	1 : 13	"	"	"	"	"
8	"	"	4,28	1 : 14	"	"	"	"	"
9	"	"	4,00	1 : 15	"	"	"	"	"
10	"	"	3,53	1 : 17	"	"	"	"	"
11	"	10	15	1 : 4	"	"	"	"	-)
12	"	"	12	1 : 5	"	"	"	"	"
13	"	"	6,67	1 : 9	"	"	"	"	"
14	"	"	6,00	1 : 10	"	"	"	"	"

+) Strukturtyp von Na ₄ + x V ₅ O ₈ bleibt erhalten			
-)	"	"	" nicht erhalten

+) Strukturtyp von Na₄ + x V₃O₈ bleibt erhalten

-) " " " nicht erhalten

Ammoniumphosphatlösung und 1000 ml 3,5 n HCl.

Die Trennung verlief einwandfrei und es ließen sich auch keine Spuren des jeweilig anderen Elementes (Mo^{6+} als $(\text{Mo}(\text{SCN})_6)^{3-}$, Vanadin als $(\text{VO}_2)^{3+}$) nachweisen. Für die nachfolgende potentiometrische Titration mußten die Lösungen stark eingeeengt werden. Die konzentrierten Lösungen wurden getrennt im Cd- Amalgam- Reduktor reduziert und in üblicher Weise analytisch untersucht. Die Analyseergebnisse sind in Tab. 15 aufgeführt.

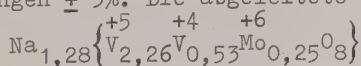
Tab. 15

Analysenergebnisse für Mo- Hewetit

(Mittelwerte von je drei Bestimmungen)

Oxide	Gefundene Werte	Für die abgeleitete
	(Gew.-%)	Formel berechnete Werte (Gew.-%)
Na_2O	11,8	12,2
V_2O_5	63,1	63,1
V_2O_4	14,0	13,7
MoO_3	11,2	11,3
Summe	100,1	100,3

Die Fehlergrenzen betrugen für die Vanadin- und die Molybdänbestimmungen $\pm 3\%$. Die abgeleitete Formel lautet:



5 Messung der ESCA- Spektren und der magnetischen

Momente

Bei den Aufschlüssen für die chemische Analyse konnte eine Veränderung der Oxidationsstufen nicht sicher ausgeschlossen werden. Daher wurden die Oxidationsstufen des Vanadins durch ESCA- spektroskopische und magnetische Messungen überprüft.

Die ESCA- Spektroskopie liefert Auskünfte über die Energiezustände von Elektronen in einem Atom. Bestrahlt man Atome mit Röntgenstrahlen entsprechender Energie, so werden Elektronen herausgeschlagen, die charakteristisch für das entsprechende Atom sind. Die kinetische Energie dieser Elektronen wird analysiert (elektrisch oder magnetisch). Im Falle chemischer Bindung des Atoms ändert sich der Energiezustand der gebundenen Elektronen, woraus sich dann Rückschlüsse auf die Oxidationsstufe des betreffenden Elementes ziehen lassen. Die ESCA- Spektren zeichnen sich durch große Schärfe und hohe Empfindlichkeit aus. Die Genauigkeit wird nur durch die natürliche Linienbreite der Elektronenzustände begrenzt. Auch leichte Elemente sind analysierbar.

Die Meßwerte der Verbindung $\text{Na}_{1,18}\text{V}_{2,82}^{+5}\text{V}_{0,18}^{+4}\text{O}_8$ sind in Tab. 16 aufgeführt. Zum Vergleich sind für Vanadin- (IV)- haltige Verbindungen das $\text{VOSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ und das V_2O_4 und für Vanadin- (V)- haltige das V_2O_5 mit aufgenommen ($2 p_{3/2}$ - Elektronen) worden. Die Genauigkeit geht aus der Energie der 1 s Elektronen des Kohlenstoffs hervor, der im Trägermaterial enthalten war. Diese Meßwerte wurden für

die Korrektur berücksichtigt ($eV_{\text{corr.}}$).

Die experimentellen Befunde bei den ESCA-Messungen sind zunächst überraschend. Wie man erkennt, sind die Energiedifferenzen der Absorption von V^{4+} - und V^{5+} -Verbindungen praktisch gleich. Eigentlich sollte man erwarten, daß sich die Oxidationsstufen durch signifikante Energieunterschiede bemerkbar machen, wie das z. B. bei den Gasen der Fall ist. Hier besteht ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen der Oxidationsstufe und dem Energiebetrag, den man aufwenden muß, um ein Elektron vom Rumpf zu trennen (125). Je höher geladen das Kation ist, desto schwerer ist das Elektron zu entfernen.

Bei Festkörpern sind solche einfachen Zusammenhänge nicht mehr gegeben, wie sich nach den Arbeiten von Jolly zeigen ließ (126). Jolly konnte durch thermochemische Messungen zeigen, daß die Energieunterschiede der Rumpfelektronen der betrachteten Ionen im Festkörper in erster Näherung ihren Gitterenergien proportional sind. In diese gehen Ionenladung, Koordinationszahl und Bindungscharakter ein. Offensichtlich sind die Differenzen der Gitterenergien bereits bei den reinen Oxiden zu gering, um sich meßtechnisch bemerkbar zu machen. Bei den eigenen untersuchten Proben kommt noch hinzu, daß das V^{4+}/V^{5+} -Verhältnis sehr klein ist, was sich meßtechnisch ungünstig auswirkt.

Bei den magnetischen Messungen wurde die Molsuszeptibilität χ als Funktion der Temperatur nach der Methode von Gouy gemessen. Hierzu wurde ein Quarzröhrchen von definierter Länge l und von beliebigem, jedoch konstantem

Tab. 16

Formel	C 1s	eV (2p _{3/2})	eV _{corr.} (2p _{3/2})
Na _{1,18} (V _{2,82} ⁺⁵ V _{0,18} ⁺⁴ O ₈)	284,6	517,2	516,6
VOSO ₄ · 5 H ₂ O	284,4	517,4	517,0
V ₂ O ₄	284,7	516,7	516,0
V ₂ O ₅	284,6	516,7	516,1

Querschnitt, mit der zu untersuchenden Substanz zwischen die Polschuhe eines Magneten gebracht. Die Temperatur wurde durch ein geeignetes Kühlungs- und Heizungssystem konstant gehalten. Es wurde dann jeweils die Gewichtsänderung der Probe bei Einschalten eines definierten magnetischen Feldes gemessen. Die Suszeptibilität berechnet sich dann nach der Gleichung:

$$\chi = \frac{2}{m} \frac{g}{l} \frac{\Delta m}{H^2},$$

wobei g die Beschleunigungskonstante, Δm die Gewichtszunahme, H die Feldstärke (Gauß), l die Länge des Quarzröhrchens und m die Einwaage bedeuten (bei der eigenen Messung war z. B. $l = 10$ cm und $m = 0,5362$ g). Die gefundenen Suszeptibilitäten wurden schließlich auf eine Formeleinheit, d.h. $\left\{ (V^{5+}, V^{4+}, Mo^{6+})_3 O_8 \right\}$ bezogen und dann auf 1 Mol V^{4+} umgerechnet. Die Berechnung der Bohrschen Magnetonen (B. M.) erfolgte nach der Formel:

$$\mu_B = \sqrt{(3 \cdot k/N)} \sqrt{(x \cdot T)} = 2,84 \sqrt{(x \cdot T)}.$$

Die Suszeptibilität hängt bekanntlich mit der Temperatur T wie folgt zusammen:

$$\frac{1}{x} = \frac{T - \Theta}{C} ;$$

C stellt hierbei die Curie- Konstante und Θ die Weißsche Konstante dar.

Die Apparatur und die Meßgenauigkeit wurden durch Eichmessungen an $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ überprüft. Es ergab sich erwartungsgemäß die Gültigkeit des Gesetzes $\frac{1}{x} = \frac{T - \Theta}{C}$ und für die Grammsuszeptibilität $x_{(g)}$ ein Wert von $5,86 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$ für das Cu^{2+} (theoretischer Wert: $5,75 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$). Die Meßdaten für die untersuchten Vanadate, $\text{Na}_{1,18} \left\{ \overset{+5}{\text{V}}_{2,82} \overset{+4}{\text{V}}_{0,18} \text{O}_8 \right\}$ (I) und $\text{Na}_{1,28} \left\{ \overset{+5}{\text{V}}_{2,26} \overset{+4}{\text{V}}_{0,53} \overset{+6}{\text{Mo}}_{0,25} \text{O}_8 \right\}$ (II), sind in der Abb. 7 zusammengestellt. Die Meßergebnisse sind recht komplex, weil zwischen -20°C und $+30^\circ\text{C}$ deutliche Anomalien auftreten. Ein ähnlicher Gang für $\frac{1}{x}$ wurde in der Literatur bei den Systemen MnAs (127) und CrSb (128) gefunden. Die einfachste Deutung ist die, daß von -170°C bis -20°C und $+30^\circ\text{C}$ bis 80°C Paramagnetismus und zwischen -20°C und $+30^\circ\text{C}$ Antiferromagnetismus, mit dem Néel- Punkt bei ca. $+10^\circ\text{C}$, auftreten. Ein einfacher Rückschluß auf die Oxidationsstufe des Vanadins bleibt damit problematisch.

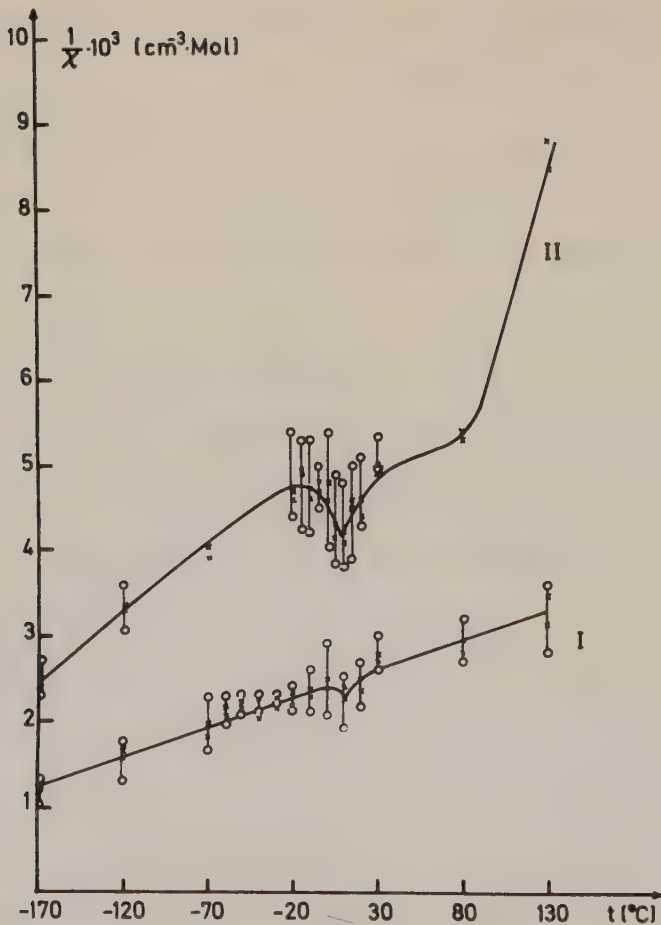


Abb. 7 Messung der Temperaturabhängigkeit der (reziproken)
Molsuszeptibilität an den Verbindungen $\text{Na}_{1,18}^{+4} \text{V}_{2,82}^{+5} \text{O}_8$ (I) und $\text{Na}_{1,28}^{+4} \text{V}_{2,26}^{+5} \text{V}_{0,53}^{+4} \text{Mo}_{0,25}^{+6} \text{O}_8$ (II);
obere und untere Grenze des relativen Fehlers (—*—*)
" " " " " einzelnen Meßwertes (—○—○—)

6 DIE ORGANISCHEN DERIVATE DES HEWETTITS

6.1 Die n- Alkylammonium- Derivate

Zum Studium der Ionenaustausch- und Quellungseigenschaften wurden die Na^+ - Ionen gegen n- Alkylammonium- ionen ausgetauscht.

Experimentelle Methoden:

Etwa 3 g Substanz wurden in 100 ml Glasampullen mit der wäßrigen (oder wäßrig- alkoholischen Lösung mit einem Äthanolgehalt von 30 Vol%, ab $n_D = 13$) n- Alkylammonium- chloridlösung versetzt. Die Normalitäten der Eintausch- lösungen waren die gleichen wie beim Uvanit. Der Eintausch- gang sehr langsam vonstatten und war nach 7 - 8 Monaten noch verhältnismäßig gering. Daher wurde die Eintauschzeit auf 12 Monate verlängert. Das Auswaschen der umgesetzten Präparate erfolgte mit heißen Äthanol- Wasser- Mischungen (Volumenverhältnis 1 : 1; ca. 250 ml) und mit heißem Äthanol (ca. 250 ml). Äthanol und Wasser wurden durch Trocknen der Präparate bei 65°C über P_4O_{10} im Ölpumpen- vakuum ($3 \cdot 24^{\text{h}}$ Dauer) entfernt. Der Austausch wurde durch C - H- Bestimmungen an den getrockneten Proben kontrolliert (Tab. 17).

Ein Vergleich der experimentellen und der berechneten C- und H- Werte zeigt recht unterschiedliche Austauschgrade je nach der Alkylkettenlänge. Sie schwanken zwischen 68,5% und 98%. Es kann sich dabei nicht um analytische Fehler handeln. Das H : C- Verhältnis stimmt bei den hohen Aus- tauschgraden gut mit den theoretisch berechneten Verhältnissen für das jeweils eingetauschte Kation überein. Bei niederen

Tab. 17

Bestimmung des Austauschgrades α durch C - H-Analysen am n-Alkylammonium-Hewettit

n_C	Theoretischer Gehalt (Gew.-%)		Experimentell gef. Gehalt (Gew.-%)		H/C (exp.)	H/C (theor.)	α (%)
	C	H	C	H			
6	21,18	4,70	15,2	3,65	0,240	0,222	71,8
7	23,73	5,08	16,2	3,8	0,235	0,214	68,3
8	26,03	5,43	19,6	4,4	0,224	0,208	75,3
9	28,27	5,75	22,8	4,75	0,208	0,203	80,6
10	30,3	6,05	29,7	5,7	0,192	0,199	98,0
11	32,19	6,33	31,3	6,2	0,197	0,196	97,2
12	33,96	6,59	25,5	4,8	0,188	0,194	75,0
13	35,61	6,84	26	5,04	0,194	0,192	73,0
14	37,16	7,07	30,7	6,03	0,196	0,190	82,6
15	38,62	7,28	30,0	5,8	0,194	0,188	77,7
16	40,0	7,49	33,7	6,5	0,193	0,187	84,2
17	41,28	7,68	36,7	7,35	0,200	0,186	88,9

Austauschgraden wurde der H- Gehalt zu groß gefunden. Dies hängt mit den Solvathüllen der im Gitter verbliebenen anorganischen Zwischenschichtkationen zusammen. Im einzelnen zeigt sich, daß der Austauschgrad von der Heptylammonium- Probe bis zur Decyl- bzw. Undecylammonium- Probe ansteigt. Die Dodecylammonium- Probe tauscht nur zu etwa 75% aus, dann steigt der Austauschwert zur Tetradecylammonium- Probe wieder an. Einen weiteren Abfall beobachtet man dann mit der Pentadecylammonium- Probe, der wieder ein neuer Anstieg mit steigender Kettenlänge folgt. Dieser sägezahnartige Kurvenverlauf kann nicht mit den unterschiedlichen Konzentrationen der angebotenen Lösungen zusammenhängen, da für die $C_9 - C_{18}$ - Kationen mit gleicher Konzentration gearbeitet wurde. Unterschiede in der gefundenen Größenordnung liegen erheblich außerhalb der experimentellen Fehlergrenze. Eine befriedigende Deutung kann bisher nicht gegeben werden. Auch wenn man eine langsame Zersetzung der Verbindung in der Eintauschlösung diskutiert, bleibt das Auftreten zweier Maxima und dreier Minima im Austauschgrad unverständlich. Es könnte sein, daß unter der Eintauschlösung metastabile Anordnungen auftreten, für welche die Austauschgeschwindigkeit unterschiedlich ist. Dafür spricht unter anderem, daß die Schichtabstände unter der Eintauschlösung bis zu $n_C = 12$ eine größere Steigung haben, als von $n_C = 13$ bis $n_C = 18$. Das Auftreten mehrerer Extremwerte läßt sich aber auch damit nicht befriedigend erklären.

Eine ungewöhnliche Abhängigkeit von der Kettenlänge wurde auch beim Kationenaustausch von silicatischen Glimmern mit n- Alkylammoniumionen beobachtet. Bei diesen läuft die

Austauschgeschwindigkeit mit Dodecylammoniumionen über ein ausgeprägtes Maximum. Mit kürzeren oder längeren n- Alkylammoniumionen können die Gleichgewichtseinstellungen stark gehindert sein, was zum Teil mit der während der Reaktion auftretenden starken Verbiegung der Schichten und gelegentlichem Brechen einzelner Schichtpakete zusammenhängt. Ähnliche Vorgänge können auch beim vorliegenden Vanadat eine Rolle spielen.

Die Schichtabstände d_L der Proben wurden röntgenographisch in Debye- Scherrer- Kameras vom Durchmesser 180/Π vermessen:

- a) unter der Eintauschlösung
- b) feucht nach dem Auswaschen
- c) getrocknet bei 65°C über P_4O_{10} , $3 \cdot 24^h$ im Ölpumpenvakuum

Die absolute Genauigkeit ist wegen der zum Teil breiten Röntgeninterferenzen nicht sehr groß. Die Reproduzierbarkeit ist gut. Die Fehlergrenze liegt für die Proben unter der Eintauschlösung bei etwa $\pm 0,5 \text{ \AA}$, bei den gewaschenen und getrockneten Proben bei ca. $\pm 1 \text{ \AA}$.

6.2 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

6.2.1 Schichtabstände unter der Eintauschlösung

Unter der Eintauschlösung nehmen die Schichtabstände von $n_C = 6$ bis $n_C = 13$ linear mit der C- Atomzahl in der Alkylkette zu (Abb. 8; Tab. 18). Die mittlere Schichtabstandszunahme beträgt $1,8 \text{ \AA/C- Atom}$. Bei $n_C = 14$ erniedrigt sich der Schichtabstand sprunghaft von $34,8 \text{ \AA}$ auf $29,6 \text{ \AA}$. Mit weiter steigender Kettenlänge nehmen die Schichtabstände

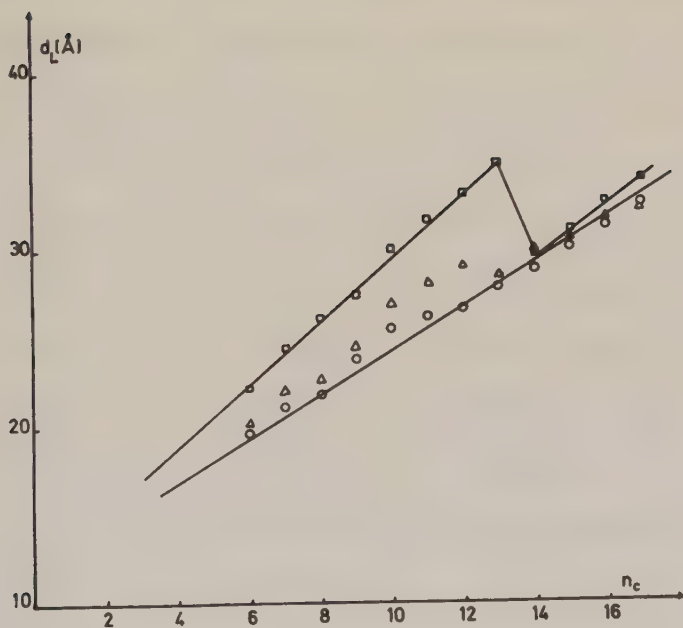


Abb. 8 Schichtabstände d_L der n- Alkylammonium- Hewettite
 unter der Eintauschlösung (□ □)
 gewaschen; feucht (○ ○)
 getrocknet (△ △)

Tab. 18

n_c	Schichtabstände		
	unter der	feucht nach	getrocknet
	Eintausch-	dem Auswaschen	
	lösung		
	$(d_L \pm 0,5 \text{ \AA})$	$(d_L \pm 1 \text{ \AA})$	$(d_L \pm 1 \text{ \AA})$
6	22,2	19,7	20,3
7	24,5	21,1	22,1
8	26,1	21,8	22,7
9	27,5	23,8	24,6
10	30,0	25,5	27,0
11	31,6	26,2	28,0
12	33,1	26,6	29,0
13	34,8	27,8	28,5
14	29,7	28,8	30,0
15	31,0	30,0	30,6
16	32,6	31,2	31,5
17	33,9	32,5	32,2

wieder linear zu: Die mittlere Zunahme beträgt dann $1,3 \text{ \AA/C-Atom}$. Dieser unterschiedliche Gang der Schichtabstände mit der Alkylkettenlänge zeigt an, daß man mit zwei Anordnungsmöglichkeiten der Alkylketten im Schichtzwischenraum rechnen muß. Eine mittlere Schichtabstandszunahme von $1,8 \text{ \AA/C-Atom}$ kann nicht mehr mit Monoschichten von Alkylketten, die senkrecht zu den Schichtebenen stehen, gedeutet werden. Die Alkylketten müssen in Doppelschichten angeordnet sein. In diesen müßten die Ketten bei all- trans- Konformation in einem Winkel von 45° zur Hewettitschicht geneigt sein. Die geringere Abstandszunahme von $1,3 \text{ \AA/C-Atom}$ im zweiten linearen Bereich ($n_C = 14 - 18$) kann mit senkrecht stehenden Alkylketten in einer monomolekularen Schicht erklärt werden. Eine solche Anordnung ist bei anderen Schichtverbindungen mehrfach beobachtet worden, z. B. bei den tetragonalen Uranglimmern oder bei den Glimmern. Die Anordnung in bimolekularen Schichten mit einem Neigungswinkel von 45° zur Hewettitschicht ist dagegen ungewöhnlich. Es lag daher nahe, den Gang mit der C- Atomzahl und die Absolutbeträge der Schichtabstände näher zu analysieren.

6.2.1.1 Monoschichtbereich

In der Tab. 19 sind die berechneten Schichtabstände im Vergleich zu den experimentell gefundenen Werten zusammengestellt. Man erkennt, daß die experimentellen Werte um $2,7 - 3,1 \text{ \AA}$ höher liegen, als die berechneten. Da pro Elementarzelle mit 2 Kationen eine Fläche von $a_0 \cdot b_0 = 3,6 \cdot 12,1 = 43,6 \text{ \AA}^2$ zur Verfügung steht, können zwei Zwischenschichtkationen gebunden werden, wobei die Packungsdichte mit $21,8 \text{ \AA}^2$

Tab. 19

Vergleich der theoretisch berechneten Schichtabstände $d_{\text{ber.}}$ mit den experimentell gefundenen Werten $d_{\text{exp.}}$.

n_C	$d_{\text{ber.}}$ (Å)	$d_{\text{exp.}}$ (Å)	$\Delta d =$ $d_{\text{ber.}} - d_{\text{exp.}}$ (Å)
14	27	29,7	2,7
15	28,3	31,0	"
16	29,6	32,6	3,0
17	30,8	33,9	3,1

Die theoretischen Schichtabstände wurden nach folgender

Beziehung gewonnen: $d_{\text{ber.}} = n_C \cdot 1,26 + r_{\text{CH}_3} + x_1$;

x_1 = Dicke der Hewettitschicht im NH_4^- Hewettit

r_{CH_3} = v.- d.- Waals- Radius einer Methylgruppe ($1,9 \pm 0,1$ Å)

im Bereich der in anderen Systemen beobachteten Werte ($19 - 25$ Å²) liegt. Von der Packungsdichte aus gesehen, ist daher ein höherer Wert im Schichtabstand nicht verständlich. In die Berechnung wurde der van- der- Waals- Radius der $-\text{NH}_3^+$ -

Gruppe nicht mit eingesetzt. Zum Ausgleich wurde für die Hewettitschicht der Schichtabstand des NH_4^- Hewettits verwendet. Es wäre durchaus möglich, daß diese Annahme hier ungerechtfertigt ist und die $-\text{NH}_3^+$ -Gruppen nicht so tief in die Schicht eintauchen können wie das freie NH_4^+ -Ion. Dies wäre gerade beim Hewettit zu erwarten, weil er keine ebenen Flächen zum Schichtzwischenraum hin besitzt. Daher könnten Unterschiede bis zu $1,1 \text{ \AA}$ auftreten. Es könnte auch der van-der-Waals-Radius der endständigen Methylgruppe mit $1,9 \text{ \AA}$ zu klein angesetzt sein. Es sind Fälle bekannt, bei denen mit Werten bis zu $2,5 \text{ \AA}$ gerechnet werden muß. Damit schrumpfen die Diskrepanzen zwischen beobachteten und berechneten Werten auf $1,0 - 1,4 \text{ \AA}$ zusammen. Berücksichtigt man zudem noch, daß der Kationenaustausch nicht quantitativ ist und eine Aufweitung durch die Hydrathüllen der im Schichtzwischenraum verbliebenen anorganischen Kationen erfolgen kann, so sind die Diskrepanzen verständlich.

6.2.1.2 Doppelschichtbereich

Bei der Doppelschichtanordnung sind Absolutberechnungen der Schichtabstände problematisch, weil überschüssiges Amin samt n-Alkylammoniumsalz mit dem Anion aufgenommen werden kann und der Gehalt an freiem Amin unbekannt ist.

In Abb. 10a und 10b ist eine Anordnungsmöglichkeit von Alkylketten bezüglich ihrer Methylen-Gruppen in einem Neigungswinkel von 45° dargestellt. Bei dieser Anordnung alternieren die Schichtabstände in Abhängigkeit von der C-Atomzahl. Beim Übergang von $n_C = \text{ungerade}$ zu $n_C = \text{gerade}$ ist die

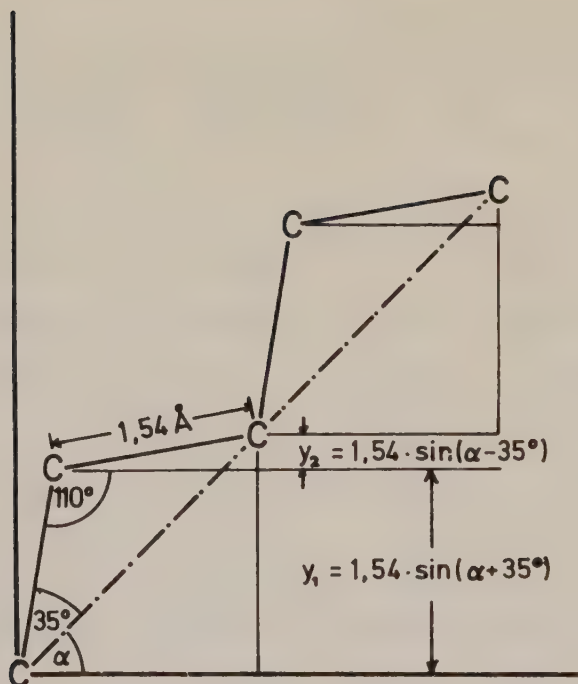


Abb. 9 Alternation des Schichtabstandes in Abhängigkeit von der C- Atomzahl

Schichtabstandsänderung relativ klein, $\Delta d = 1,54 \sin (45^\circ - 35^\circ) = 0,27 \text{ \AA}$, beim Übergang $n_C = \text{gerade}$ zu $n_C = \text{ungerade}$ relativ groß, $\Delta d = 1,54 \sin (45^\circ + 35^\circ) = 1,52 \text{ \AA}$ (Abb. 9). Dieser Effekt könnte jedoch auch genau umgekehrt sein, wenn nämlich beim Übergang $n_C = \text{ungerade}$ zu $n_C = \text{gerade}$ bzw. umgekehrt, die N - C₁- Bindungen nicht steil, sondern flach zu den Schichten liegen (Abb. 11a und 11b).

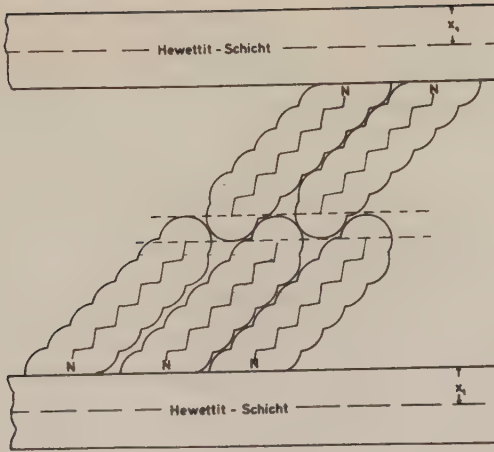


Abb. 10b

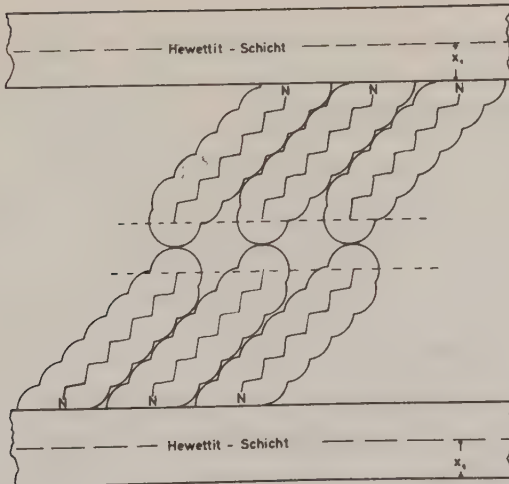


Abb. 10a

Anordnungsmöglichkeit von Alkylketten bezüglich ihrer
Methylendgruppen für $n_C = \text{ungerade}$

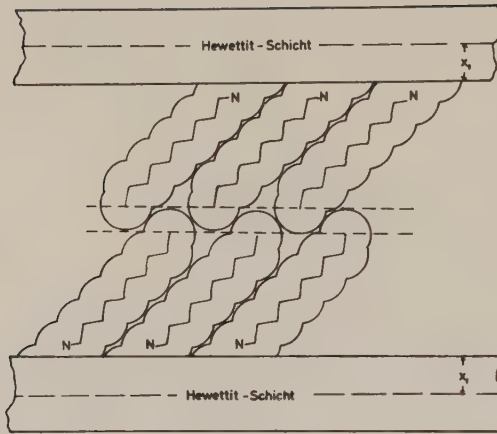


Abb. 11b

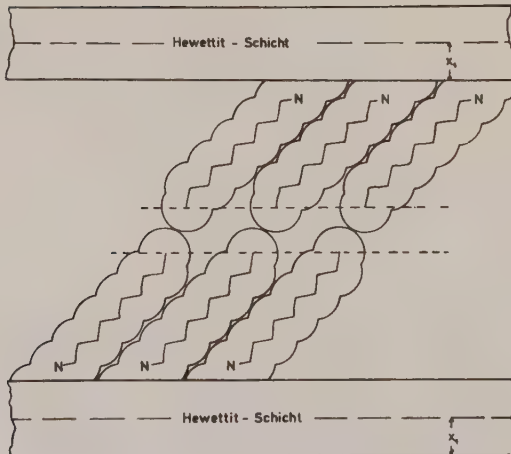


Abb. 11a

Anordnungsmöglichkeit von Alkylketten bezüglich ihrer
Methylen­gruppen für $n_C = \text{gerade}$

Ein deutliches Alternieren bei der Schichtabstandsänderung pro C- Atom in der erwarteten Größenordnung wird jedoch nicht beobachtet. Hierfür gibt es mehrere Deutungsmöglichkeiten:

- a) die Anordnungen in Abb. 10a und Abb. 11a bzw. Abb. 10b und Abb. 11b folgen innerhalb eines Kristalls statistisch aufeinander
- b) die Methylendgruppen sind unterschiedlich miteinander verzahnt
- c) es liegt keine all- trans- Konformation der Alkylketten vor. Gegen diese Annahme spricht jedoch der annähernd lineare Anstieg im Schichtabstand.

6.2.2 Schichtabstände nach dem Auswaschen und Trocknen

Die Ergebnisse der Schichtabstandsmessungen sind in Tab. 18 zusammengestellt. Bei den getrockneten Proben steigt der Schichtabstand von $20,3 \text{ \AA}$ mit n- Hexylammoniumionen auf $32,2 \text{ \AA}$ mit Heptadecylammoniumionen an. Der Anstieg ist allerdings nicht linear und stark von der Kettenlänge abhängig. Gelegentliche Schwankungen deuten ein leichtes Alternieren beim Übergang von gerader zu ungerader C- Atomzahl bzw. umgekehrt an.

Überraschend ist der Schichtabstand der ausgewaschenen, äthanolfeuchten Proben im Durchschnitt um $0,3 - 2,4 \text{ \AA}$ kleiner als in den getrockneten Proben. Dies weist darauf hin, daß die Verhältnisse durch die Möglichkeit zur Umorientierung der Alkylketten bzw. durch Konformationsänderungen kompliziert sind. Durch Hemmungen können Nichtgleichgewichtszustände

eingefroren und die Reproduzierbarkeit beeinträchtigt werden. Zur Kontrolle wurden zwei Serien des Dodecylammonium- Hewettits untersucht. Die Probe wurde einmal mit Äthanol gequollen (24^h) und untersucht, dann wurde sie über P_4O_{10} im Vakuum (24^h) getrocknet und aufgenommen, anschließend wieder mit Äthanol gequollen und schließlich wieder getrocknet (Tab. 20). Der ganze Zyklus wurde mehrmals wiederholt. Zum anderen Male wurde die Probe nach der Quellung in Äthanol (24^h) und Trocknung (wie oben) in Wasser gequollen (24^h), getrocknet (wie oben), danach wieder in Äthanol gequollen und getrocknet. Der geschilderte Ablauf wurde mehrmals wiederholt und jeder Einzelschritt röntgenographisch studiert.

Bei der ersten Serie zeigte sich, daß der Schichtabstand der äthanolfeuchten Proben auf ca. $29 \text{ \AA}$ anstieg und beim Trocknen auf $24,4 \text{ \AA}$ fiel, auch bei mehrmaliger Wiederholung. Erfolgte auf eine Quellung in Äthanol und Trocknung eine Quellung in Wasser mit anschließender Trocknung, so wurde bei der mit Wasser gequollenen Probe ein Schichtabstand von $30 \text{ \AA}$ und nach der Trocknung einer von $26,2 \text{ \AA}$ erhalten. Bei abermaliger Quellung in Äthanol stieg der Schichtabstand dann nur noch auf $25,4 \text{ \AA}$ und sank beim Trocknen auf ca. $22 \text{ \AA}$. Weitere Wiederholungen brachten diffuse Röntgenreflexe, die nicht mehr ausmeßbar waren (Hydrolyse!). Es zeigte sich also, daß der Schichtabstand der getrockneten Proben abhängig ist von der Vorbehandlung mit einem Lösungsmittel. Beim Waschen und Trocknen nach dem Eintauch mit n- Alkylammoniumchloridlösungen liegen jedoch komplexe Lösungsmittelgemische vor: n- Alkylammonium-

Schichtabstand des n- Dodecylammonium- Hewettits in Abhängigkeit von der Lösungsmittelvorbehandlung

n- Dodecylammonium- Hewettit abwechselnd mit Äthanol geguollen (24^h) u. getrocknet (24^h über P_4O_{10} bei 0,1 Torr)

n- Dodecylammonium- Hewettit abwechselnd jeweils einmal mit Äthanol geguollen u. getrocknet, zum anderen Mal mit H_2O geguollen u. getrocknet (Reaktionsbedingungen wie in der linken Spalte)

Behandlung	$d_L \pm 0,5$ (Å)	Behandlung	$d_L \pm 0,5$ (Å)
geguollen mit Äthanol	29,1	geguollen mit Äthanol	29,1
getrocknet	24,4	getrocknet	24,4
geguollen mit Äthanol	29,1	geguollen mit H_2O	30,0
getrocknet	24,4	getrocknet	26,2
geguollen mit Äthanol	29,1	geguollen mit Äthanol	25,4
getrocknet	24,4	getrocknet	21,6

--- (ssd)
 --- "
 --- "
 --- "

Zeichenerklärung:

ssd sehr diffuse Röntgenreflexe (eine sichere Auswertung war nicht mehr möglich)

chlorid, NaCl, Äthanol, Wasser und durch Hydrolyse entstandenes freies Amin. Anscheinend werden die Konformationen der Alkylketten im Schichtzwischenraum durch die Lösungsmittel beeinflusst. Ein optimales Einrasten der Ketten wird dann durch den unregelmäßigen Bau der Hewettitschicht behindert.

In den untersuchten Systemen können die Alkylketten in Abhängigkeit von der Temperatur unterschiedliche Konformationen annehmen. Diese Möglichkeit wurde erst in einem fortgeschrittenen Stadium der Arbeit beobachtet. Es ist daher möglich, daß gelegentlich durch zu rasches Abkühlen Formen eingefroren wurden, die dem Gleichgewichtszustand bei höheren Temperaturen entsprechen. Ein Teil der Unregelmäßigkeiten könnte von diesem Effekt herrühren.

Einen Hinweis auf die Größenordnung solcher Effekte geben die in der Tab. 21 zusammengestellten Werte für den Dodecylammonium- Hewettit (gewaschen und bei 65°C über P_{40}^{O} im Vakuum bei 0,1 Torr getrocknet) im Temperaturbereich von 29°C - $97,5^{\circ}\text{C}$. Der Schichtabstand erniedrigt sich in diesem Bereich um etwa $2,2 \text{ \AA}$. Durch rasches Abkühlen läßt sich praktisch jeder Zustand einfrieren. Während dieser Messungen war das Präparat auf jeweils $\pm 0,3^{\circ}\text{C}$ konstant gehalten worden.

7 INTERCALATIONSVERBINDUNGEN DER N- ALKYLAMMONIUM- HEWETTITE

7.1 n- Alkylammonium- Hewettit- n- Alkanol- Komplexe Experimentelles:

Zu den Quellungsstudien wurden die verschiedenen n-Alkylammonium- Hewettite mit den entsprechenden n- Alkanolen (bzw. n- Alkylaminen) auf einem Objektträger gemischt und in Markröhrchen eingesaugt. Bei festen n- Alkanolen (bzw. n-

Tab. 21

Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes d_L von Dodecyl-
ammonium- Hewettit als Funktion der Temperatur T

$T \pm 0,3$ ($^{\circ}\text{C}$)	$d_L \pm 1$ ($\text{\AA}$)
29,4	29,4
36,4	"
43,5	"
50,5	"
57,5	29,0
64,5	29,4
71,5	28,5
85,5	28,0
92,5	27,6
97,5	27,2

Alkylaminen) wurde der Objektträger auf einer Heizplatte geringfügig über den Schmelzpunkt des betreffenden n- Alkanols (bzw. n- Alkylamins) erwärmt und die Schmelze aufgesaugt. Falls sich beim Einsaugen in die Markröhrchen keine homogene Suspension ergab, wurden die Markröhrchen zentri- fugiert (die bei Zimmertemperatur festen n- Alkanole bzw. n- Alkylamine wurden in vorgewärmten Zentrifugenbehältern zentrifugiert). Die abgeschmolzenen Markröhrchen wurden 24^h bei 65 $^{\circ}\text{C}$ gehalten und dann bei Zimmertemperatur in großen Debye- Scherrer- Kammern (Radius $r = 180/\Pi$) vermessen. Im allgemeinen beobachtet man sehr scharfe (001)- Reflexe, die oft bis zu mehreren Ordnungen zu erkennen sind.

7.2 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

7.2.1 $n_A = n_C$

Die Schichtabstände d_L der n- Alkanol- und n- Alkylammonium- Komplexe sind in Tab. 22 und Abb. 21 (von Hewettit und Mo- Hewettit) für $n_C = n_A$ zusammengestellt (n_C = Kohlenstoffzahl des betreffenden n- Alkylammoniumions im Hewettit; n_A = Kohlenstoffzahl des n- Alkanols). Der Schichtabstand erhöht sich bei der Komplexbildung stark, er steigt von 24,2 Å mit Hexanol auf ca. 54 Å im Heptadecanol. Die Abstandszunahme ist nicht streng regelmäßig. In grober Näherung liegen die Meßwerte für $n_C = 10 - 18$ auf einer Geraden mit der mittleren Steigung von 2,54 Å/C- Atom. Dies könnte darauf hindeuten, daß die Alkylketten von Kation und Alkanol in Doppelschichten angeordnet sind und senkrecht zu den Hewettitschichten stehen. Die mittlere Zunahme des Schichtabstandes mit der Alkylkettenlänge sollte dann genau 2,54 Å sein. Für $n_C < 10$ liegen die Schichtabstände allerdings um 0,7 - 0,3 Å unterhalb der gezeichneten Gerade. Wahrscheinlich stehen die kürzeren Alkylketten noch nicht genau senkrecht. Der Übergang von etwas schräg stehenden zu senkrecht stehenden Ketten mit steigender Alkylkettenlänge wurde auch bei anderen Schichtverbindungen gefunden, z. B. bei den n- Alkylamin- TiS_2 - Komplexen. In der Schärfe der Interferenzen unterscheiden sich die Aufnahmen für $n_C < 10$ nicht von denen von $n_C \geq 10$.

7.2.2 $n_C \neq n_A$

Für die Diskussion der Schichtabstände bei $n_C \neq n_A$ (Tab. 26 - 29; von Hewettit und Mo- Hewettit) ist eine

Tab. 22

Schichtabstände d_L von n- Alkylammonium- Hewettiten unter
n- Alkanolen ($n_C = n_A = n$)

n	$d_L \pm 0,3$ (Å)	Zahl der auswertbaren Ordnungen (sehr scharfe Reflexe)
6	24,2	2
7	24,9	"
8	29,2	3
9	31,6	"
10	35,3	"
11	38,0	"
12	41,1	5
13	43,5	4
14	46,5	5
15	48,5	"
16	51,3	"
17	53,6	"

Betrachtung der geometrischen Verhältnisse im Schichtzwischen-
raum sehr nützlich. Der Hewettit hat eine Äquivalentfläche
von 22 Å^2 : Wenn sich die n- Alkylammoniumionen und n- Al-
kanolmoleküle in Doppelschichten anordnen, ist dann pro
n- Alkylammoniumion eine Fläche von 44 Å^2 vorhanden. Aus
diesem Grund kann pro n- Alkylammoniumion etwa ein n- Alkanol-

molekül in den Schichtzwischenraum aufgenommen werden, um eine annähernd dichte Packung zu erreichen. Dabei ergeben sich für senkrecht stehende Alkylketten grundsätzlich drei Möglichkeiten: Alle Ketten liegen in all- trans- Konformation vor und es liegt jeweils eine kürzere Kette über einer längeren bzw. umgekehrt (Abb. 12; Modell A), oder die kürzeren und längeren Ketten ordnen sich nicht regelmäßig übereinander, so daß statistisch auch lange und lange bzw. kurze und kurze Ketten aufeinander treffen können (Abb. 13; Modell B). Es könnte aber auch sein, daß die längeren Ketten ihre Konformation ändern, um eine günstigere Raumerfüllung zu erreichen (Abb. 14; Modell C). Die drei verschiedenen Modelle sollten sich durch die Schichtabstände deutlich unterscheiden. Für Modell A wäre zu erwarten, daß der Schichtabstand eine lineare Funktion der Summe $n_A + n_C$ ist, wobei es gleichgültig ist, ob $n_A \geq n_C$ ist. Im Modell B müßte der Schichtabstand durch die längeren Alkylketten bestimmt sein. Für gleiche Summen $n_A + n_C$ müßten sich daher bei unterschiedlichem n_A deutlich verschiedene Werte ergeben. Für das dritte Modell C müßten in die längeren Alkylketten Gauchen und Kinken eingebaut sein. Der Schichtabstand sollte dann weitgehend von den kürzeren Alkylketten bestimmt sein, solange n_A und n_C nicht sehr unterschiedlich sind. Mit dem Einbau von Gauchen und Kinken steigt der laterale Platzbedarf der Alkylketten. Da die Äquivalentfläche vorgegeben ist, werden extreme Kinkkonzentrationen und Kinkordnungen nicht auftreten können.

In den Abb. 15 und 16 sind die experimentellen Daten im Hinblick auf Modell A und B ausgewertet. Dazu ist einmal

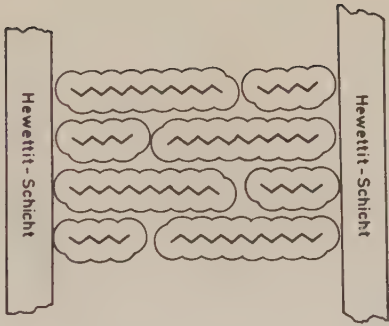


Abb. 12 Modell A

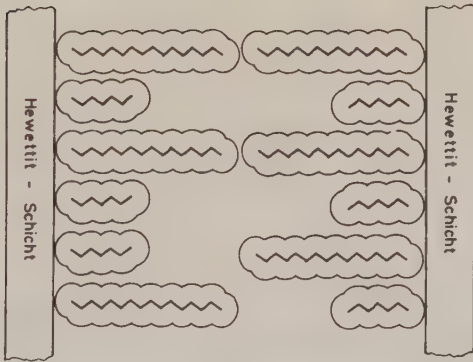


Abb. 13 Modell B

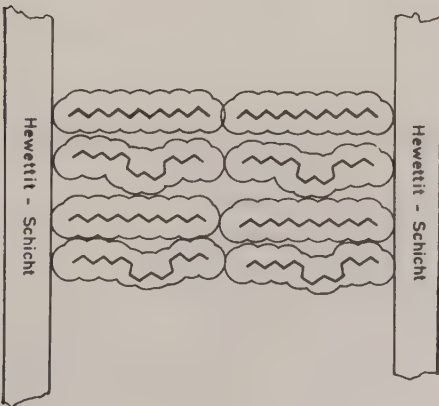


Abb. 14 Modell C

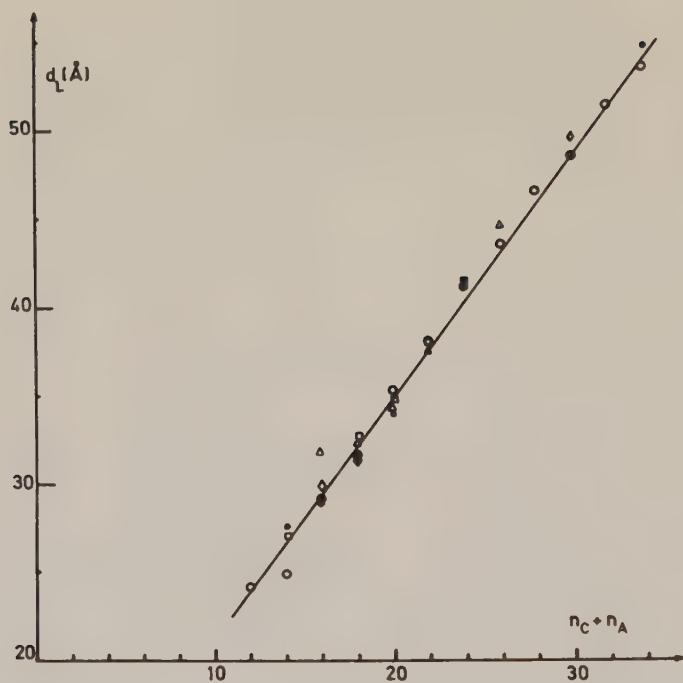


Abb. 15 Auswertung der experimentellen Daten im Hinblick auf Modell A

$n_C = n_A$	(○ ○ ○)
$n_C = n_A + 2$	(□ □ □)
$n_C = n_A + 4$	(△ △ △)
$n_C = n_A - 2$	(● ● ●)
$n_C = n_A - 4$	(◆ ◆ ◆)

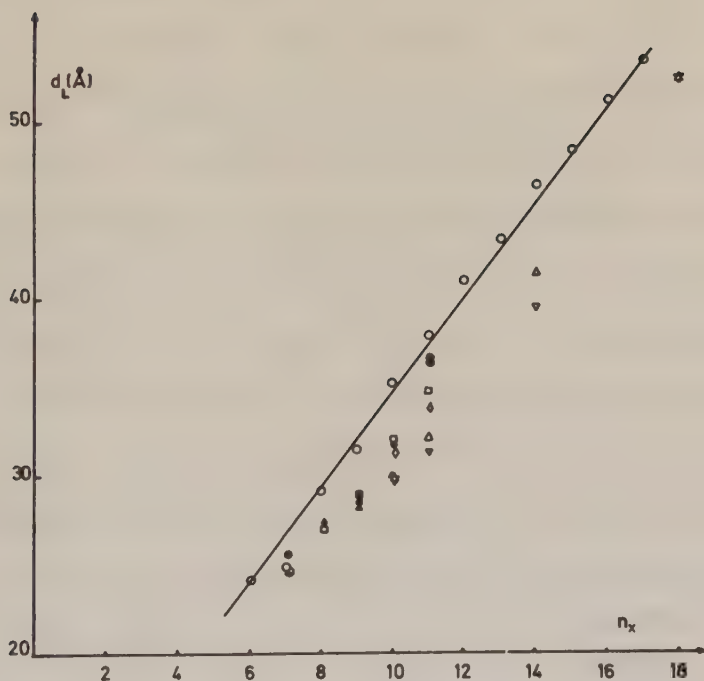


Abb. 16 Auswertung der experimentellen Daten im Hinblick auf Modell B

$n_C = n_A + 4$	($\triangle$)	$n_C = n_A + 3$	($\circ$)
$n_A = n_C + 4$	(∇)	$n_A = n_C + 3$	($\blacktriangle$)
$n_C = n_A + 2$	($\square$)	$n_C = n_A + 1$	($\ominus$)
$n_A = n_C + 2$	($\diamond$)	$n_A = n_C + 1$	($\odot$)
$n_C = n_A = n_x$	($\circ$)		

der Schichtabstand über der Summe von $n_C + n_A$ aufgetragen (Modell A), das andere Mal sind die Schichtabstände über der C- Atomzahl der längeren Alkylketten (Kation oder Alkanol) eingezeichnet. Unterschiedliche Kettenlängen von Kation und Alkanol sind durch verschiedene Zeichen symbolisiert. In der Abb. 15 (Vergleich mit Modell A) liegen alle Meßwerte recht gut auf einer Geraden mit einer mittleren Steigung von ca. 1,3 Å/C- Atom. In der für Modell B zutreffenden Abb. 16 liegen dagegen nur die Meßpunkte $n_C = n_A = n_X$ auf einer Geraden. Alle anderen Werte weichen stark davon ab und zwar im Mittel umso mehr, je unterschiedlicher die beiden Alkylketten sind. An der Richtigkeit des Modells A kann daher kein Zweifel bestehen. Die stärksten Abweichungen von der gemittelten Geraden betragen 1 Å (zwei Werte liegen bei 2 Å). Sie wären durch eine oder zwei Kinken deutbar. Man kann sich aber auch vorstellen, daß die regelmäßige Ordnung längerer und kürzerer Ketten übereinander relativ langsam verläuft und daß deshalb Nichtgleichgewichtszustände beobachtet werden. Wenn man postuliert, daß die negativen Ladungen der Vanadatschichten lokalisiert sind, dann sollten die zum Ladungsausgleich gebundenen n- Alkylammoniumionen ebenfalls weitgehend lokalisiert sein und eine hohe Ordnung stark erschweren. Eine andere Möglichkeit ist eine Verschiebung der beiden Alkylkettenschichten eines Schichtzwischenraumes in der Mittelebene. Wegen der Verzahnung der Ketten ist dazu eine hohe Aktivierungsenergie erforderlich. Eventuell entstehen auch mechanisch Risse. Ein dritter Gesichtspunkt hängt mit der Struktur der die Vanadatschicht begrenzenden Sauerstoffschicht zusammen. Infolge der Oberflächenrauigkeit

können die Alkylverbindungen mit ihren polaren Gruppen unterschiedlich tief eintauchen. Die Möglichkeit zur Ausbildung von H-Brückenbindungen könnte damit zusätzlich metastabile Zustände stabilisieren.

7.2.3 $n_C \neq n_A$ mit stark unterschiedlichen Kettenlängen
von Kation und Alkanol

In der Tab. 23 fällt auf, daß bei stark unterschiedlicher Kettenlänge der Schichtabstand unabhängig von der Kettenlänge des Alkanols wird. Er ändert sich z. B. beim Decylammonium-Hewettit vom Methanolkomplex zum Pentanolkomplex nur um 0,9 Å. Bei $n_C = 10$ stimmen die gemessenen Schichtabstände mit den für eine bimolekulare Anordnung mit 45° geneigten Alkylammoniumketten überein. Dieses Modell wurde bereits für die Proben unter der Eintauschlösung verwendet. Man müßte daraus folgern, daß die Alkylammoniumionen in dieser Anordnung ein „Gerüst“ bilden, dessen Hohlräume zeolithisch von den kleinen Alkanolmolekülen ausgefüllt werden. Für $n_C = 12, 14, 16$ und $n_A = 2 - 5$ erscheinen die Schichtabstände um 1 - 2 Å gegenüber der monomolekularen Anordnung mit einem Neigungswinkel von 45° aufgeweitet. Wegen der dichten Packung der Alkylketten in dieser Anordnung können keine größeren Mengen an Alkanol aufgenommen werden. Es ist nur denkbar, daß sich einzelne Moleküle zwischen die Endgruppen, wahrscheinlich die Methylendgruppen der Alkylammoniumionen und der gewellten Hewettitschicht, einschieben (Abb. 17). Die monomolekulare Anordnung erscheint hier mit langen n-Alkylammoniumionen und kurzkettigen Alkanolen ähnlich stabil zu sein wie unter den Eintauschlösungen.

Tab. 23

Schichtabstände von n-Alkylammonium-Hewettiten und n-Alkanolen mit stark unterschiedlichen Kettenlängen

n_C	n_A	$d_L \pm 0,5$ (Å) (gemessen)	d_L (Å) (berechnet für bimolekulare Schichten; Nei- gungswinkel: 45°)	d_L (Å) (berechnet für monomolekulare Schichten; Nei- gungswinkel: 90°)
10	1	29,0	30	24
"	2	"	"	"
"	3	29,7	"	"
"	4	29,8	"	"
"	5	29,9	"	"
12	2	29,0	33	27
"	3	"	"	"
"	4	30,8	"	"
14	2	31,0	36	29
"	3	32,1	"	"
"	4	33,6	"	"
"	5	"	"	"
16	2	31,5	40	32
"	3	32,6	"	"
"	4	33,6	"	"
"	5	34,2	"	"

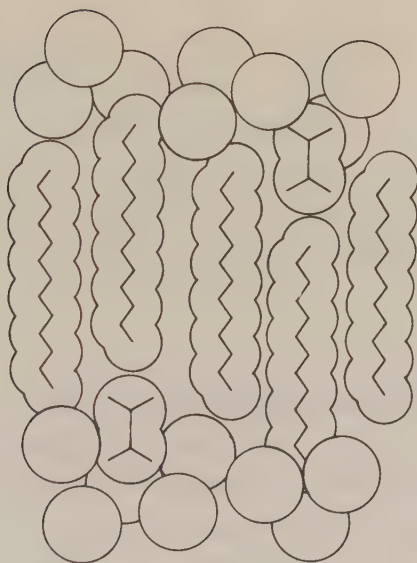


Abb. 17 Monomolekulare Anordnung mit senkrecht stehenden Alkylketten und parallel zur Hewettitschicht liegenden Alkanolmolekeln

Die bisherige Diskussion über die Komplexbildung mit n- Alkanolen beschränkt sich auf den allgemeinen Gang des Schichtabstandes. Auf den Versuch einer Deutung von Einzelheiten wurden verzichtet. Wären nicht diese umfangreichen Reihenmessungen durchgeführt worden, dann würde man die Ausgleichsgeraden als voll gerechtfertigt ansehen und die Diskussion als gesichert und mit dem Experiment übereinstimmend abschließen. Die umfangreichen Messungen beweisen aber, daß man hier eine grobe Näherung als vollständige Lösung ansehen würde.

Für die Deutung von Einzelheiten müssen zusätzliche Messungen mit herangezogen werden, insbesondere solche, die Hinweise auf Nichtgleichgewichtsformen geben können. Dazu gehört eine Untersuchung des Einflusses der Packungsdichte der Kationen, eine Prüfung auf eingefrorene thermische Gleichgewichte und eine Diskussion der Oberflächenrauigkeit der einzelnen Schichten.

7.3 Die Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes der n- Alkanol- Komplexe

Die Messung der Temperaturabhängigkeit der Schichtabstände der Intercalationskomplexe von n- Alkylammonium-Schichtsilicaten mit langkettigen n- Alkanolen hat sich als besonders wertvolle Methode erwiesen, nähere Aufschlüsse über die Struktur im Schichtzwischenraum zu erhalten, weil sich hierbei charakteristische Phasenumwandlungen erkennen lassen (129; 60 - 61). In den bisher untersuchten Fällen war jedoch die Schicht des Wirtsgitters eben gebaut.

Experimentelle Ergebnisse sind für zwei Systeme am Hewettit in Tab. 24 und Abb. 18 dargestellt. Normalerweise erfolgt beim Erwärmen eines Festkörpers eine thermische Ausdehnung in den drei Raumrichtungen. Hier ist jedoch eine starke Kontraktion in einer Dimension zu erkennen. Der Schichtabstand nimmt dabei besonders gleichmäßig bei dem System n- Tetradecylammonium- Hewettit- Tetradecanol mit der Temperatur ab (um $13,6 \text{ \AA} \approx 28\%$), wogegen sich bei dem System n- Decylammonium- Hewettit- Tetradecanol schwache Stufen erkennen lassen (Schichtabstandserniedrigung: $7,4 \text{ \AA} \approx 20\%$). Eine willkürfreie Deutung dieser Temperaturgänge ist nicht

Tab. 24

Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes d_L an den Systemen
 $C_{10}H_{21}NH_3$ - Hewettit - $C_{14}H_{29}OH$ (A) und $C_{14}H_{29}NH_3$ - Hewettit -
 - $C_{14}H_{29}OH$ (B)

A		B	
T (°C)	d_L (Å)	T (°C)	d_L (Å)
(± 0,5)	(± 0,5)	(± 0,5)	(± 0,5)
23,0	37,6	23,5	49,0
30,5	37,0	30,0	"
37,5	"	37,0	"
44,5	36,0	44,5	47,5
51,5	34,2	51,5	46,5
58,5	34,0	58,5	45,5
66,5	34,2	65,5	43,7
73,5	32,6	72,5	41,0
80,5	"	79,5	38,4
87,5	30,8	86,5	36,4
95,0	30,2	95,0	35,4

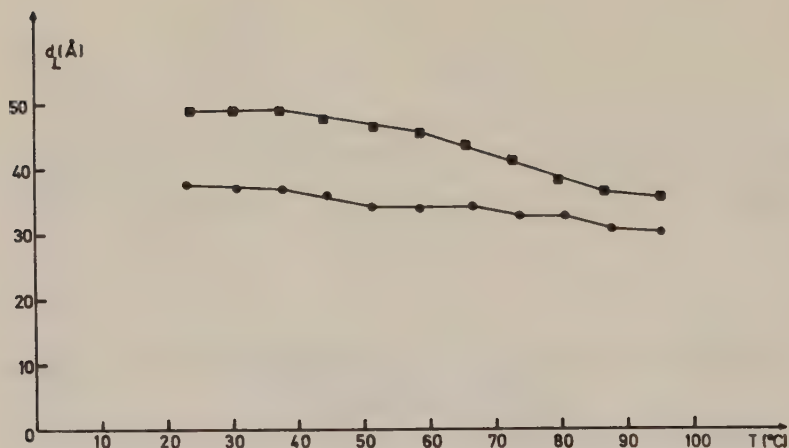


Abb. 18 Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes d_L an den Systemen $C_{10}H_{21}NH_3$ - Hewettit - $C_{14}H_{29}OH$ (■—■) und $C_{14}H_{29}NH_3$ - Hewettit - $C_{14}H_{29}OH$ (●—●)

möglich. Es könnte sein, daß mit steigender Temperatur Alkanol aus dem Schichtzwischenraum abgegeben wird und sich dadurch die Packungsdichte der Alkylverbindungen erniedrigt. Es wäre aber auch möglich, daß hier eine Analogie zum Verhalten entsprechender Montmorillonit- Komplexe vorliegt. Bei diesen erniedrigt sich der Schichtabstand beim Erhitzen ebenfalls. Im Gegensatz zum Hewettit erfolgt dort die Abstandsverkürzung aber in ausgeprägten Stufen, die zum Teil von der Alkylkettenlänge unabhängig und nur 1,2 - 1,3 Å groß sind. Sie hängen mit der Umwandlung von ...ttt... Konformationen in ...gtg...Konformationen zusammen. Der theoretische Wert für solche Umwandlungen beträgt 1,27 Å. Wenn die Konzentration

dieser ...gtḡ...Konformationen einen kritischen Grenzwert erreicht, erfolgt eine stärkere Umorientierung mit einer starken Abstandsverkürzung, deren Betrag von der Alkylkettenlänge abhängt. Rasches Abschrecken auf tiefere Temperaturen sollte solche Zustände einfrieren.

Die eigenen Meßwerte sind im Gang ähnlich. Alle Stufen sind allerdings verschmiert, so daß man über weite Bereiche auch kontinuierliche Änderungen diskutieren müßte. Daß die Stufen weniger ausgeprägt sind, könnte damit zusammenhängen, daß im Hewettit von Schichtzwischenraum zu Schichtzwischenraum unterschiedliche Strukturen statistisch aufeinanderfolgen. Da der Röntgenstrahl über den Kristall mittelt, sollten dann die Stufen nur angedeutet sein und größere Schwankungsbreiten bei den Messungen auftreten. Aufgrund der bei den vorliegenden Messungen gesammelten Erfahrungen erscheint es empfehlenswert, bei weiteren Untersuchungen die Proben sehr lange zu tempern und extrem langsam abzukühlen.

Die Ausbildung rotationsisomerer Formen in ausgeprägten Stufen muß eine kooperative Reaktion sein. Bei der relativ hohen Packungsdichte im Hewettit sollte die Keimbildung stark gehemmt sein. Es ist daher leicht möglich, daß sich einzelne Schichtzwischenräume schon quantitativ in eine neue Konformation umgewandelt haben, während in anderen Schichtzwischenräumen noch der Ausgangszustand vorliegt. Dies würde dann die statistische Folge unterschiedlicher Zustände begünstigen. Wieweit hierzu auch die Wellung der Hewettitschicht beiträgt, läßt sich nicht sicher angeben.

7.4 Einfluß der Oberflächenrauigkeit

Die bisher in der Literatur eingehender untersuchten Intercalationskomplexe von Schichtverbindungen betreffen fast ausnahmslos Wirtsgitter, in denen die Schichten zum Schichtzwischenraum hin eben sind. Dadurch ergibt sich für die Zuordnung der eingelagerten Gastmoleküle zu den Schichten ein sehr regelmäßiges Muster. Im Falle des Hewettits sind die Schichten nicht mehr eben. Das Ausmaß dieser „Rauigkeit“ der inneren Oberfläche kann aus dem Strukturmodell entnommen werden (Abb. 19). Die „Rauigkeit“ der Hewettitschicht (γ -Li-Bronze) ist in den Abb 20 a; -b und -c (Projektionen auf die a-c - bzw. b-c - bzw. a-b - Ebenen) maßstabsgetreu aufgezeichnet (der Radius r des Sauerstoffs wurde zu $1,35 \text{ \AA}$ gewählt). Dabei ist zu berücksichtigen, daß aus der Strukturbestimmung allerdings einige interatomare Abstände errechnet wurden, die unverständlich kurz sind. Die Aussagen über die Struktur sind daher nur mit Vorbehalten zu akzeptieren.

In der Abb. 19 ist eine Projektion der Struktur auf die (010)- Fläche dargestellt. Gegenüber der Literatur (100) wurden die a- und die c- Achse vertauscht, um die Schichtabstände durch die (001)- Interferenzen zu charakterisieren. Die Schichten liegen in dieser veränderten Aufstellung in der a-b - Ebene (Lit.: b-c - Ebene). Die Bindungen zum Li sind nicht eingezeichnet. Man erkennt, daß ungleichwertige Vanadinatome auftreten. Die einen davon ($V_{(2)}$ und $V_{(3)}$), sind jeweils mit sechs Sauerstoffatomen verbunden, die an den Ecken eines verzerrten Oktaeders liegen. Zwei Oktaeder haben eine Kante gemeinsam. Diese Doppeleinheiten sind miteinander über Kanten oberhalb und unterhalb der Zeichenebene verknüpft. Die

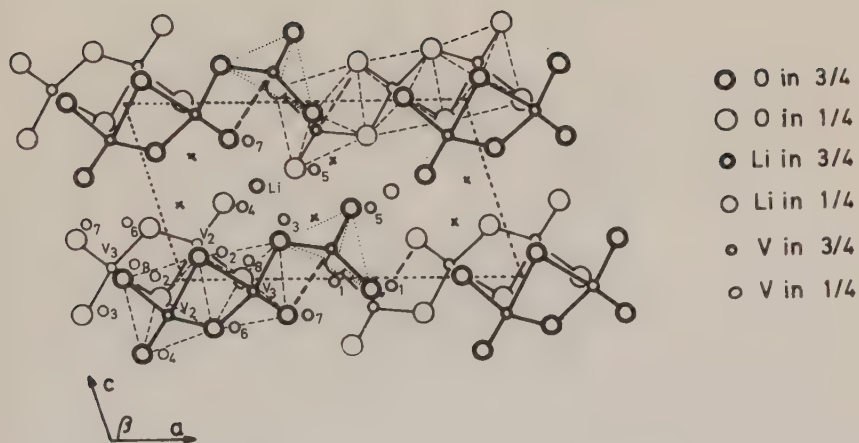


Abb. 19 Projektion der Hewettit- Struktur auf die (010)-
Fläche (die tetraedrisch koordinierten Lücken
sind durch Kreuze markiert)

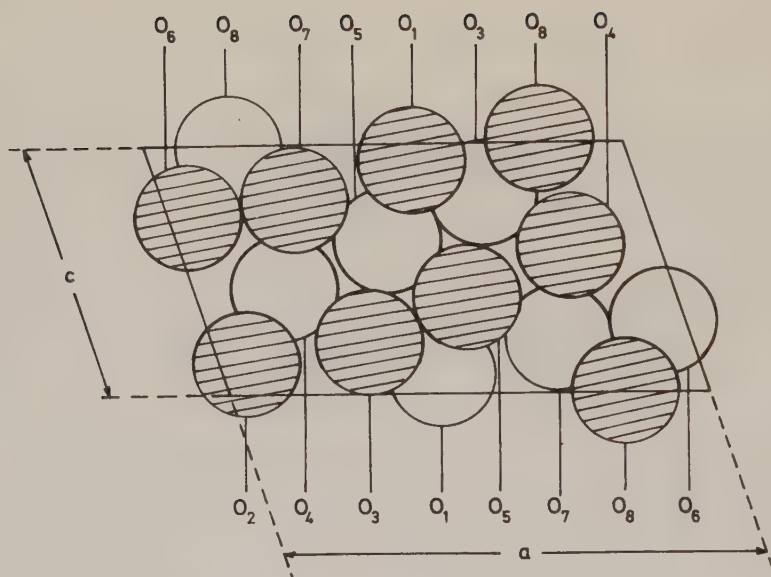


Abb. 20a Projektion der Hewettit- Struktur auf die
 a - c - Ebene (Maßstab: $10^8 : 1$)

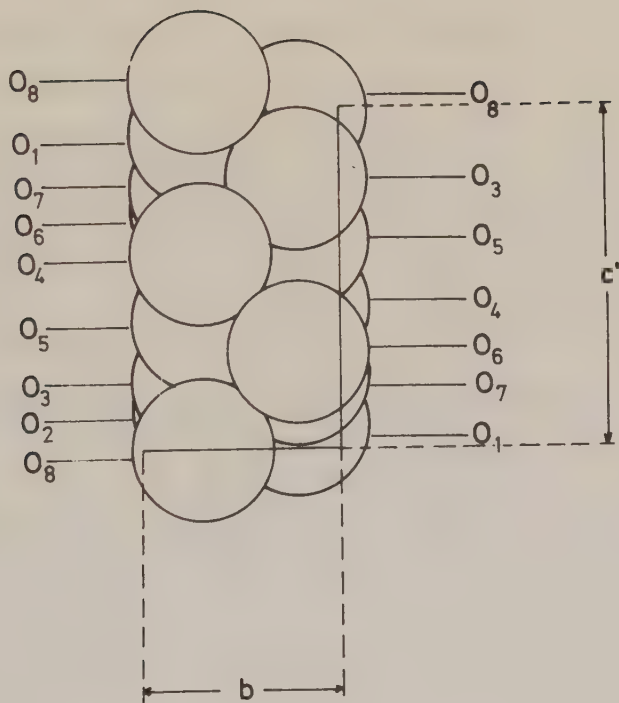


Abb. 20b Projektion der Hewettit- Struktur auf die
b-c - Ebene (Maßstab: $10^8 : 1$)

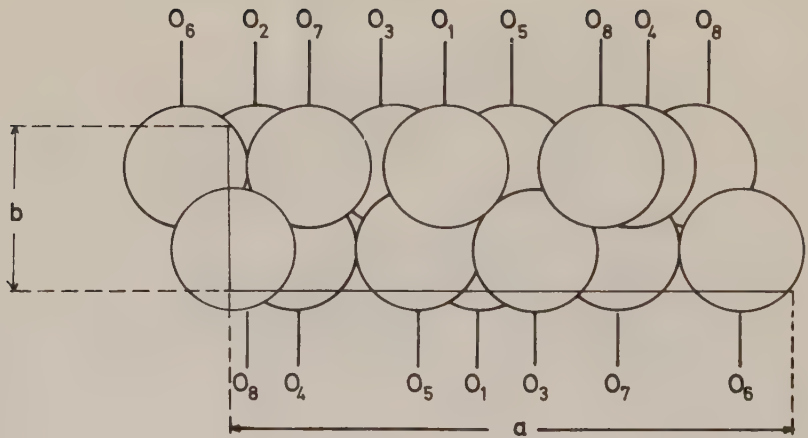


Abb. 20c Projektion der Hewettit- Struktur auf die
 a - b Ebene (Maßstab: $10^8 : 1$)

Vanadinatome sollten etwas aus den Zentren der Oktaeder herausgeschoben sein, so als ob sie sich gegenüberstehen. Daher variieren die V - O - Bindungslängen. Die angegebenen Bindungswerte von 1,59 Å bis 2,36 Å sind allerdings ungewöhnlich groß und schwer verständlich. Die zweite Sorte von Vanadinatomen ($V_{(1)}$) hat nur fünf nächste Nachbarn, die an den Ecken einer verzerrten, trigonalen Bipyramide sitzen. Ähnliche Pyramiden sind auch von V_2O_5 (130), $KVO_3 \cdot H_2O$ (131) und $\beta - Na_2 - x V_6O_{15}$ (104) her bekannt.

In der Äquatorialebene der Bipyramiden liegen 3 O- Atome und das V- Atom in einer Ebene. Die V - O - Abstände betragen: $V_{(1)} - O_{(3)} = 1,78 \text{ Å}$; $V_{(1)} - O_{(5)} = 1,60 \text{ Å}$ und $V_{(1)} - O_{(1)} = 1,88 \text{ Å}$. Das in der y- Richtung darüber und darunter sitzende O- Atom liegt nicht senkrecht über dem Vanadin. Die Bindungslängen betragen für die zwei $V_{(1)} - O_{(1)}$ - Bindungen 1,88 Å und 2,06 Å, der Winkel $O_{(axial)} - V - O_{(axial)}$ liegt bei etwa 95° . Alle axialen O- Atome gehören gleichwertig zu zwei Bipyramiden. Dadurch kommen Ketten in y- Richtung zustande. Die zwei strukturellen Einheiten, die Ketten aus trigonalen Bipyramiden und Doppelbändern aus Oktaedern, sind über gemeinsame Ecken ($O_{(1)}$ und $O_{(3)}$) miteinander so verknüpft, daß Schichten entstehen. Für die Stapelung der Schichten übereinander ergeben sich theoretisch viele Möglichkeiten. Tatsächlich erfolgt sie entlang der z- Achse derart, daß zwei ungleichwertige große Lücken für die Zwischenschichtkationen entstehen.

Bei einer Art von Lücken bilden die O- Atome einen verzerrten, nur zweizähligen Oktaeder; von diesen O- Atomen sind nur die $O_{(3)}$ mit mehr als einem Vanadinatom verbunden.

Die zweite Lückenart ist tetraedrisch koordiniert (in Abb. 19 durch Kreuze markiert). Welche Lücken tatsächlich von den Kationen besetzt sind, ist nicht völlig gesichert. Wahrscheinlich werden die Oktaederplätze durch die austauschfähigen Kationen besetzt sein.

Die γ - Li- Bronze, die in der vorliegenden Arbeit als Hewettit bezeichnet wird, unterscheidet sich von dem natürlichen Hewettit nur geringfügig (85). Beim natürlichen Hewettit sitzt nicht nur in der Mitte der Elementarzelle eine trigonale Bipyramide, sondern auch an den zwei Außenkanten. Je zwei, an den Ecken benachbarter Elementarzellen liegende Doppelketten verknüpfen sich zusätzlich über Eck- Sauerstoffe zu Spiralen aus Viererketten um die 2_1 - Achse. Zwischen den Doppel- und Viererketten in der a-b - Ebene liegen die Kationen und die Wassermoleküle.

Für die Ionenaustausch- und Quellungseigenschaften erscheint die γ - Li- Bronze wegen ihrer vermutlich größeren thermodynamischen Stabilität (84) besser geeignet als der Hewettit und ist deshalb auch als Studienobjekt bevorzugt worden. In der Tab. 25 werden die Gitterkonstanten des natürlichen Hewettits mit denen der γ - Li- Bronze verglichen.

7.5 Einfluß der Packungsdichte

Wie in der Einleitung bereits gezeigt wurde, besteht grundsätzlich die Möglichkeit, die Schichtladung durch den Einbau von Mo^{6+} anstelle von V^{5+} zu verringern. Damit wird die Packungsdichte der lokalisierten n- Alkylammoniumionen erniedrigt und es könnte sein, daß statische Hemmungen dadurch verringert werden. Deshalb war es interessant, diese

Tab. 25

Vergleich der Gitterkonstanten der γ -Li- Bronze und des natürlichen Hewettits

	γ - Li ₁ + xV ₃ O ₈	NaCa _{0,5} V ₆ O ₁₆
a	12,03	12,28
b	3,60	3,60
c	6,68	8,0
β	107°50'	96°15'

n- Alkanol- Komplexe darzustellen.

8 ORGANISCHE INTERCALATIONSVERBINDUNGEN DES MOLYBDÄN - HEWETTITS

8.1 n- Alkylammonium- Mo - Hewettit - n- Alkanol- Komplexe

Aufgrund der Substitution von V⁵⁺ durch Mo⁶⁺ sollte sich die Ladungsdichte erniedrigen. Deshalb müßte das Verhältnis Alkanol : Alkylammoniumion größer werden als im Hewettit. Für $n_C = n_A$ sollte eine Übereinstimmung der Schichtabstände für Mo- Hewettit und Hewettit innerhalb der Fehlergrenze erwartet werden. Für $n_A > n_C$ müßte der Mo- Hewettit größere Schichtabstände liefern. Die Unterschiede sollten umso weitgehender sein, je mehr n_A und n_C voneinander differieren. Für $n_A < n_C$ wären dagegen kleinere Schichtabstände zu erwarten.

Ein Vergleich der experimentellen Daten von Mo- Hewettit mit Hewettit in den Abb. 21 - 24 und Tab. 26 - 29 zeigt, daß diese Vorstellungen grob zutreffen. Für $n_C = n_A$ unterscheiden sich beide Werte im allgemeinen um weniger als 0,8 Å. Ledig-

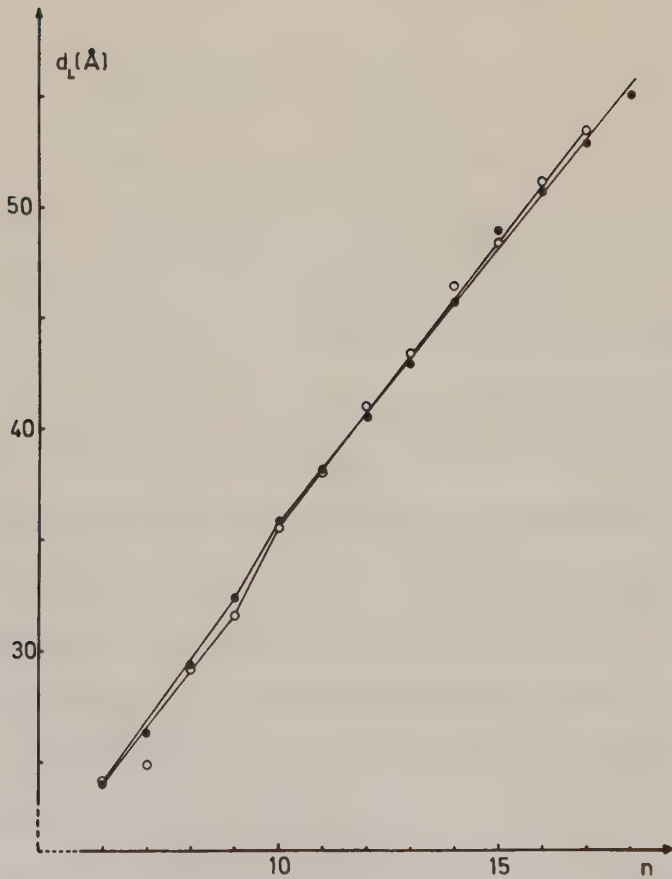


Abb. 21 Vergleich der Schichtabstände d_L von n - Alkyl-
ammonium- Hewettiten ($\circ-\circ-\circ$) und - Mo- Hewettiten
($\bullet-\bullet-\bullet$) unter n - Alkanolen ($n_C = n_A = n$)

Tab. 26

Vergleich der Schichtabstände d_L von n- Alkylammonium-
Hewettiten (I) und - Mo- Hewettiten (II) unter n- Alkanolen

$$n_C = n_A = n$$

n	I	II
	$d_L \pm 0,5 \text{ (Å)}$	$d_L \pm 0,5 \text{ (Å)}$
6	24,2	24,1
7	24,9	26,3
8	29,2	29,4
9	31,6	32,4
10	35,3	35,8
11	38,0	38,1
12	41,1	40,6
13	43,5	43,0
14	46,5	45,8
15	48,5	49,0
16	51,3	50,8
17	53,6	---
18	---	55,2

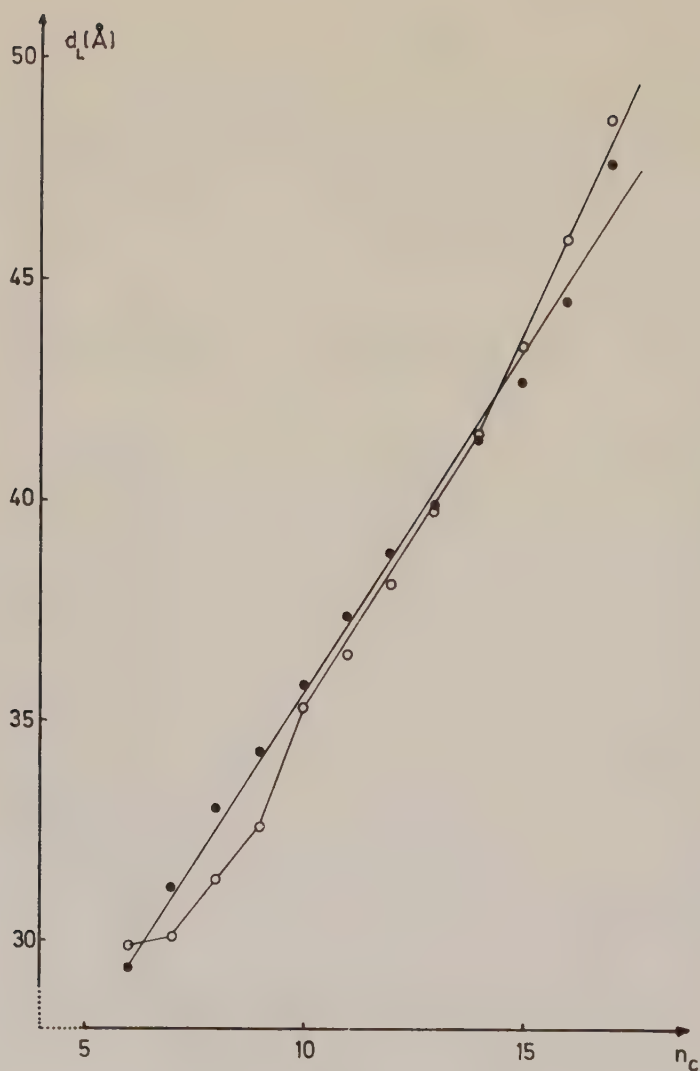


Abb. 22 Vergleich der Schichtabstände d_L von n- Alkyl- ammonium- Hewettiten (○—○) und - Mo- Hewettiten (●—●) unter n- Decanol ($n_A = 10$; $n_C = 6 \dots 18$)

Tab. 27

Vergleich der Schichtabstände d_L von n- Alkylammonium-
Hewettiten (I) und - Mo- Hewettiten (II) unter n- Decanol

$$n_A = 10; n_C = 6 \dots 18$$

n_C	I	II
	$d_L \pm 0,5 \text{ (Å)}$	$d_L \pm 0,5 \text{ (Å)}$
6	29,9	29,4
7	30,1	31,2
8	31,4	33,0
9	32,6	34,3
10	35,3	35,8
11	36,5	37,4
12	38,1	38,8
13	39,8	39,9
14	41,5	41,4
15	43,5	42,7
16	45,9	44,5
17	48,6	---
18	---	47,6

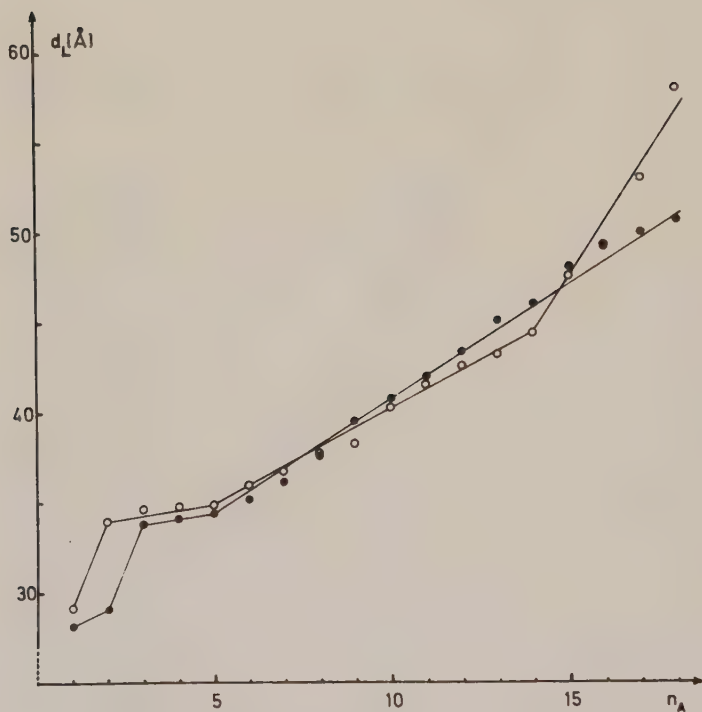


Abb. 23 Vergleich der Schichtabstände d_L von Decylammonium-Hewettit (○—○) und - Mo- Hewettit (●—●) unter n - Alkanolen ($n_C = 10$; $n_A = 1 \dots 18$)

Tab. 28

Vergleich der Schichtabstände d_L von Decylammonium- Hewettit (I)
und - Mo- Hewettit (II) unter n- Alkanolen

$$n_C = 10; n_A = 1...18$$

n_A	I $d_L \pm 0,5 \text{ (\AA)}$	II $d_L \pm 0,5 \text{ (\AA)}$
1	24,2	23,2
2	29,0	24,1
3	29,7	28,9
4	29,8	29,2
5	29,9	29,5
6	31,0	30,2
7	31,8	31,2
8	32,8	32,7
9	33,3	34,5
10	35,3	35,8
11	36,6	37,0
12	37,6	38,4
13	38,3	40,2
14	39,6	41,1
15	42,6	43,1
16	44,2	44,2
17	48,0	45,0
18	53,0	45,7

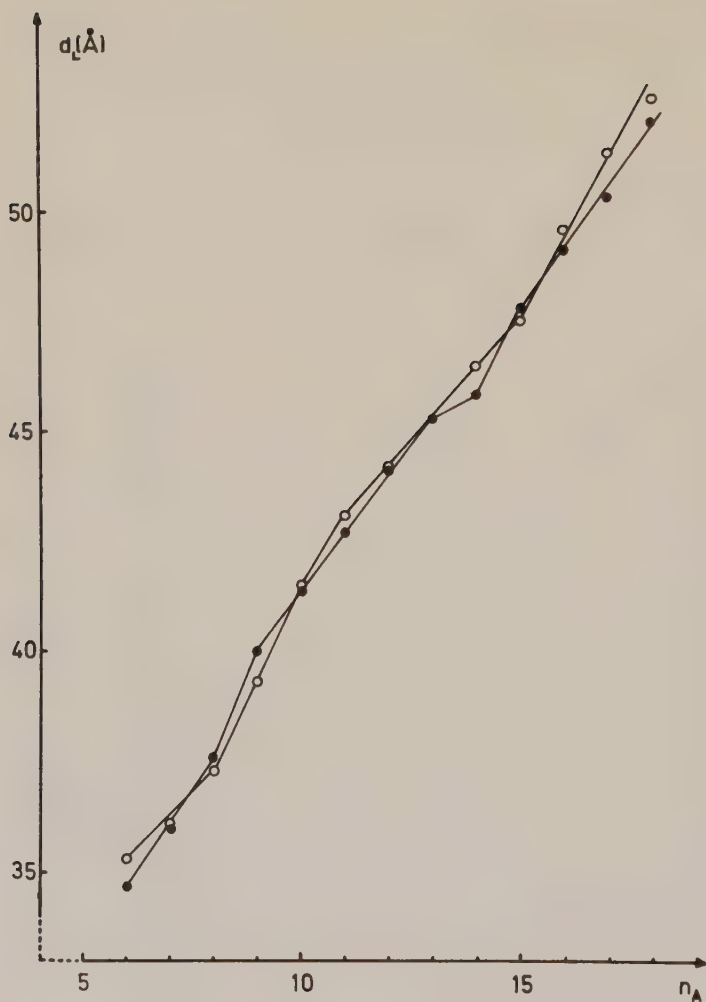


Abb. 24 Vergleich der Schichtabstände d_L von Tetradecyl-
 ammonium- Hewettit (○—○—○) und - Mo- Hewettit (●—●—●)
 unter n- Alkanolen ($n_C = 14$; $n_A = 6 \dots 18$)

Tab. 29

Vergleich der Schichtabstände d_L von Tetradecylammonium-Hewettit (I) und - Mo- Hewettit (II) unter n- Alkanolen

$$n_C = 14; n_A = 6 \dots 18$$

n_A	I $d_L \pm 0,5 \text{ (Å)}$	II $d_L \pm 0,5 \text{ (Å)}$
6	35,3	34,7
7	36,1	36,0
8	37,3	37,6
9	39,3	40,0
10	41,5	41,4
11	43,1	42,7
12	44,2	44,1
13	45,3	45,3
14	46,5	45,8
15	47,5	47,8
16	49,6	49,1
17	51,3	50,3
18	52,5	52,0

lich der n- Heptylammonium- Hewettit fällt mit 1,4 Å Unterschied stark heraus. Für $n_A \neq n_C$ liefert der Mo- Hewettit im Schnitt die größeren Schichtabstände, wenn $n_A > n_C$ ist, z. B. Heptyl-, Octyl- und Nonylammonium- Mo- Hewettit mit Decanol. Kleinere Schichtabstände treten auf für $n_A < n_C$, z. B. Pentadecyl-, Hexadecylammonium- Mo- Hewettit in Decanol. Allerdings treten daneben viele Abweichungen auf, die eine einfache Deutung erschweren. Die Problematik wird noch größer, wenn man zu den reinen n- Alkylammonium- Derivaten des Mo- Hewettits übergeht. Unter den Eintauschlösungen (Abb. 25; Tab. 30) sind hier noch zwei annähernd lineare Bereiche im Schichtabstand zu erkennen, die bei der Trocknung allerdings in eine unregelmäßige Sequenz übergehen (Abb. 26; Tab. 31). Diese Unregelmäßigkeit kann nicht mit dem unterschiedlichen Austauschgrad (Tab. 32) der Präparate zusammenhängen, da keinerlei Beziehung zwischen Austauschgrad und Schichtabstand besteht. Für die Unregelmäßigkeiten können hier die gleichen Ursachen wie beim Hewettit geltend gemacht werden. Zusätzlich könnte man noch annehmen, daß die Substitution von Vanadin durch Molybdän nicht statistisch erfolgt ist und manche Bereiche stärker mit Mo^{6+} angereichert sind, so daß unterschiedliche Schichtabstände in ein und demselben Kristall entstehen. Da hier der Röntgenstrahl irgendwie über die unterschiedlichen Schichtabstände mittelt, könnte die Beziehung zwischen dem Schichtabstand kompliziert sein.

Daß auch hierbei eingefrorene Hochtemperaturformen entscheidend an der Unregelmäßigkeit teilhaben können, zeigen die Werte in den Abb. 27 und Tab. 33, in denen die Schichtabstände von n- Decylammonium- Mo- Hewettit und - Tetradecyl-

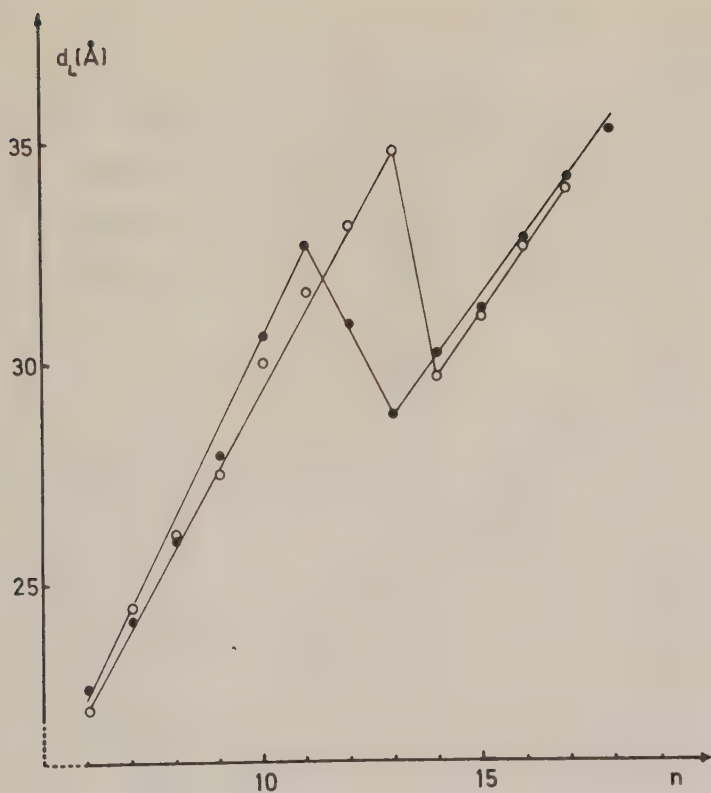


Abb. 25 Vergleich der Schichtabstände d_L von n- Alkyl-
ammonium- Hewettiten (○—○) und - Mo- Hewettiten
(●—●) unter der Eintauschlösung

Tab. 30

Vergleich der Schichtabstände d_L von n- Alkylammonium
Hewettiten (I) und - Mo- Hewettiten (II) unter der
Eintauschlösung

n_C	I	II
	$d_L \pm 0,5 \text{ (Å)}$	$d_L \pm 0,5 \text{ (Å)}$
6	22,2	22,7
7	24,5	24,2
8	26,1	26,0
9	27,5	27,9
10	30,0	30,6
11	31,6	32,7
12	33,1	30,9
13	34,8	28,0
14	29,7	30,2
15	31,0	31,3
16	32,6	32,4
17	33,9	---
18	---	35,3

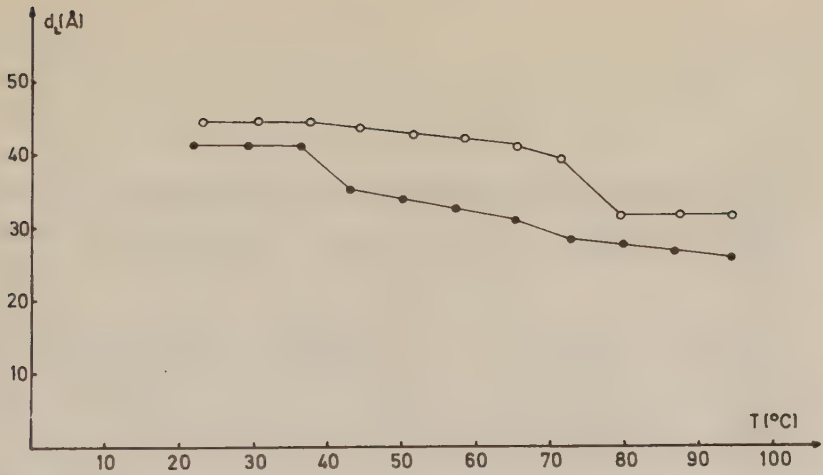


Abb. 27 Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes d_L an den Systemen n- C₁₀H₂₁NH₃ - Mo- Hewettit - C₁₄H₂₉OH (●—●) und - C₁₄H₂₉NH₃ - Mo- Hewettit - C₁₄H₂₉OH (○—○)

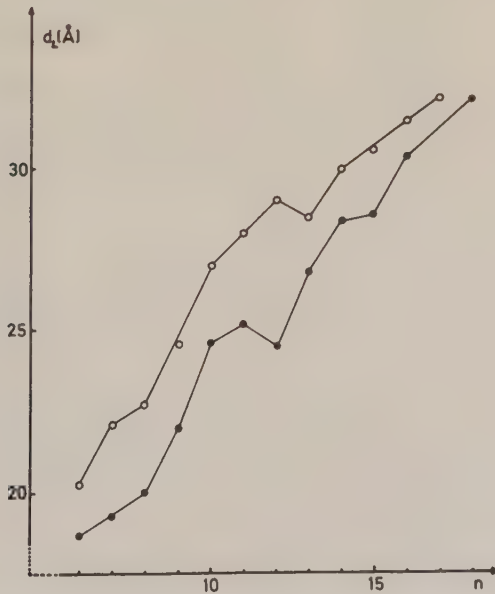


Abb. 26 Vergleich der Schichtabstände d_L von n- Alkylammonium-Hewettiten (○—○) und - Mo- Hewettiten (●—●) gewaschen und getrocknet

Tab. 31

Vergleich der Schichtabstände d_L von n- Alkylammonium-
Hewettiten (I) und - Mo- Hewettiten (II) gewaschen und
getrocknet

n_C	I	II
	$d_L \pm 1 \text{ (Å)}$	$d_L \pm 1 \text{ (Å)}$
6	20,3	17,7
7	22,1	18,3
8	22,7	20,0
9	24,6	22,0
10	27,0	24,6
11	28,0	25,2
12	29,0	24,5
13	28,5	26,8
14	30,0	28,4
15	30,6	28,6
16	31,5	30,4
17	32,2	---
18	---	32,2

Tab. 32

Bestimmung des Austauschgrades α durch C - H- Analysen am n- Alkylammonium- Mo- Hewetit

n_C	Theoretischer Gehalt (Gew.-%)		Experimentell gef. Gehalt (Gew.-%)		H/C (exp.)	H/C (theor.)	α (%)
	C	H	C	H			
6	19,2	4,27	13,1	2,6	0,198	0,222	68,2
7	21,6	4,63	10,8	2,4	0,222	0,214	50,0
8	23,86	4,96	13,4	2,7	0,202	0,208	56,0
9	25,94	5,28	21,9	4,7	0,215	0,204	84,5
10	27,88	5,57	26,3	4,7	0,179	0,199	94,3
11	29,7	5,85	28,4	4,6	0,162	0,196	95,6
12	31,4	6,1	17,4	3,4	0,196	0,194	55,5
13	33,0	6,34	28,6	4,7	0,165	0,192	86,7
14	34,54	6,57	30,6	5,5	0,180	0,190	88,6
15	36,02	6,79	34,4	6,3	0,183	0,188	95,5
16	37,3	6,99	30,2	5,7	0,189	0,187	81,0
17	---	---	---	---	---	---	---
18	39,8	7,36	34,6	6,7	0,194	0,185	87,0

ammonium- Mo- Hewettit unter n- Tetradecanol im Temperaturbereich zwischen 22°C und 94,5°C bzw. 23,5°C und 94,5°C zusammengestellt sind. Der Schichtabstand ändert sich dabei von 41,5 Å - 25,6 Å ($\approx 38\%$) bzw. 45 Å - 32 Å ($\approx 29\%$).

Bei allen diesen Untersuchungen ist die Reproduzierbarkeit der Werte noch nicht befriedigend. Aus diesem Grunde sind auch Diskussionen über die verschiedenen möglichen Strukturen rein hypothetischer Natur. Es wird nötig sein, zur Aufklärung noch umfangreiche Messungen über die Reversibilität, die Änderung der chemischen Zusammensetzung und die Schichtabstandsänderung durchzuführen.

8.2 n- Alkylammonium- n- Alkylamin- Komplexe

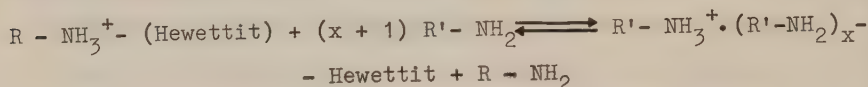
Wie bereits mehrfach erwähnt wurde, kann die Welligkeit der Hewettitschicht wesentlich zu dem im Vergleich zu anderen Schichtsolvat- Komplexen weniger regelmäßigen Zusammenhang zwischen Schichtabstand und Alkylkettenlänge des Komplexbildners beitragen. Dabei wird davon ausgegangen, daß H- Brückenbindungen zu den Komplexbildnern und den Sauerstoffionen der Vanadatschicht wichtig sind. Bei den Alkanol-Komplexen ist jeweils nur ein zur H- Brückenbindung befähigtes Proton, mit Aminen als Komplexbildnern sind dagegen zwei verfügbar. Es war daher zu erwarten, daß in Alkylamin- Komplexen einige der Unregelmäßigkeiten verschwinden. Aus diesem Grunde wurden auch solche Komplexe hergestellt und röntgenographisch untersucht. Zur Kontrolle, ob unter den ausgewählten Versuchsbedingungen leicht Platzwechselvorgänge zwischen den Schichten ablaufen können, wurden nicht nur

Tab. 33

Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes d_L an den Systemen
 $C_{10}H_{21}NH_3$ - Mo- Hewettit - $C_{14}H_{29}OH$ (A) und $C_{14}H_{29}NH_3$ - Mo-
 - Hewettit - $C_{14}H_{29}OH$ (B)

A		B	
T (°C)	d_L (Å)	T (°C)	d_L (Å)
(± 0,5)	(± 0,5)	(± 0,5)	(± 0,5)
22,0	41,5	23,5	45,0
29,5	"	30,5	"
36,5	"	37,5	"
43,5	35,5	44,5	44,1
50,5	34,0	51,5	43,4
57,5	32,7	58,5	42,8
65,5	31,0	65,5	41,5
73,0	28,4	72,5	39,7
80,0	27,6	79,5	32,0
87,0	26,8	87,5	"
94,5	25,6	94,5	"

solche Amine eingetauscht, die die gleiche C- Atomzahl wie das vorher eingeführte Kation hatten, sondern auch solche mit ungleicher C- Atomzahl. Im letzteren Falle sollte dann über eine einfache Protonenaustauschreaktion



wieder ein homogener Komplex mit einheitlicher Alkylkettenlänge entstehen.

9 EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die mit Octadecylamin behandelten Proben liefern unabhängig vom Kation der eingesetzten Ausgangsverbindung alle den gleichen Schichtabstand von 54,0 Å (Tab. 34). Dies beweist, daß die erwartete Protonenaustauschreaktion quantitativ erfolgt. Mo- Hewettit und Hewettit unterscheiden sich erwartungsgemäß im Reaktionsprodukt nicht mehr.

Für die Versuchsserie $n_C = n_A$ sind die Ergebnisse in der Abb. 28 und Tab. 35 dargestellt. Von einigen wenigen Ausnahmen abgesehen, unterscheiden sich auch hier der Mo- Hewettit und der Hewettit kaum. Ausnahmen sind die Proben mit $n_C = n_A = 9, 10$ und 11. Die im übrigen relativ gute Übereinstimmung entspricht früheren Erfahrungen mit anderen Wirtsgittern. Für den Schichtabstand der Proben mit $n_C = n_A$ spielt die Flächendichte der Schichtladung keine Rolle mehr, da es gleichgültig ist, ob mehr Kationen und weniger Neutralkomplexe, oder umgekehrt eingelagert werden. Die Summe beider ist immer konstant.

Im Vergleich mit den Alkanolen sind die Schichtabstände geringer, vor allem bei kürzer kettigen Verbindungen. Bei den

Tab. 34

Vergleich der Schichtabstände d_L von n- Alkylammonium-
Hewettiten (I) und - Mo- Hewettiten (II) unter $C_{18}H_{37}NH_2$

$$n_C = 6; 10; 17; 18; n_A = 18 = \text{const.}$$

n_C	I $d_L \pm 0,5 \text{ (\AA)}$	II $d_L \pm 0,5 \text{ (\AA)}$
6	54,0	54,0
10	"	"
17	"	---
18	---	54,0

C_{17} - Verbindungen verschwinden die Unterschiede zwischen
den Amin- und den Alkanol- Komplexen weitgehend.

Die mittlere Schichtabstandszunahme der Alkylamin-
Komplexe ist deutlich größer als 2,54 Å, nämlich 2,86 Å/
C- Atom. Es kann daher keine einfache bimolekulare Schicht
vorliegen, weil für diese die experimentelle Abstandsänderung
maximal 2,54 Å/C- Atom beträgt. Berücksichtigt man die im
Vergleich zu den Alkanol- Komplexen geringeren Absolutwerte
der Schichtabstände, so ergibt sich trotzdem eine einfache
Deutung, wenn man annimmt, daß in Komplexen mit kurzen Alkyl-
ketten deren Längsachsen nicht senkrecht, sondern etwas ge-
neigt zur Schichtebene stehen. Mit zunehmender Alkylketten-

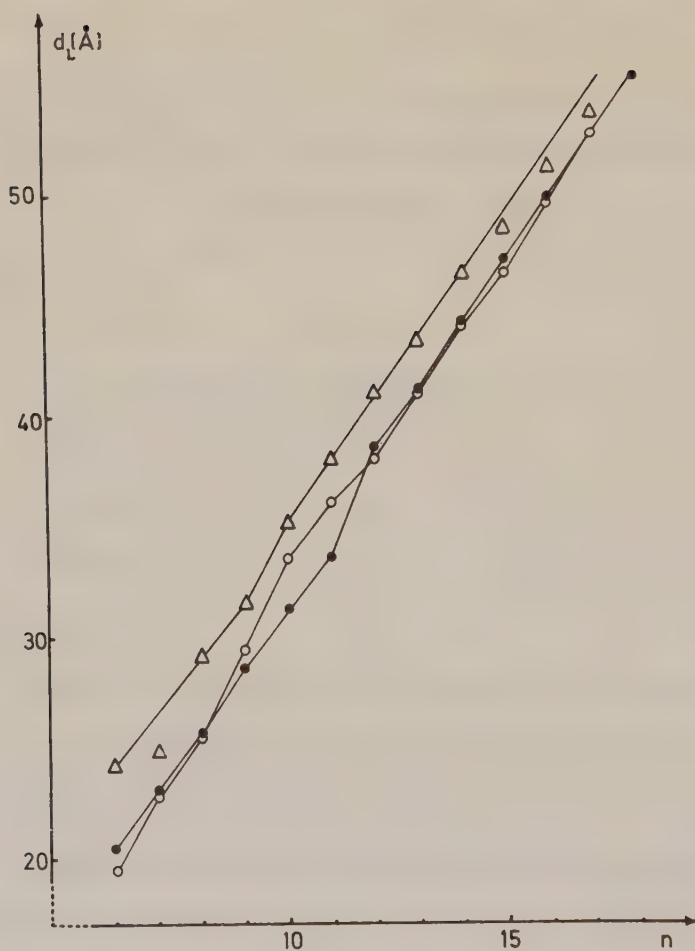


Abb. 28 Vergleich der Schichtabstände d_L von n- Alkyl-
ammonium- Mo- Hewettiten unter n- Alkylaminen
(●—●—) und - Hewettiten unter n- Alkylaminen
(○—○—) und n- Alkanolen (—△—△) ($n_C = n_A = n$)

Tab. 35

Vergleich der Schichtabstände d_L von n- Alkylammonium- Mo-
Hewettiten (II) und - Hewettiten (I) unter n- Alkylaminen
und n- Alkanolen ($n_G = n_A = n$)

n	II	I	
	+ n- Alkyl-	+ n- Alkyl-	+ n- Alkyl-
	amin	amin	amin
	$d_L \pm 0,5 \text{ (Å)}$	$d_L \pm 0,5 \text{ (Å)}$	$d_L \pm 0,5 \text{ (Å)}$
6	20,5	19,5	24,2
7	23,1	22,8	24,9
8	25,6	25,5	29,2
9	28,6	29,5	31,6
10	31,2	33,6	35,3
11	33,7	36,1	38,0
12	38,6	38,0	41,1
13	41,1	41,0	43,5
14	44,2	44,1	46,5
15	47,0	46,5	48,5
16	49,7	49,6	51,3
17	---	52,6	53,6
18	55,2	---	---

länge steigt die van- der- Waals- Wechselwirkung zwischen den Ketten, wobei auch gleichzeitig sich die Längsachsen mehr und mehr senkrecht stellen. Dadurch kann die mittlere Abstandszunahme trotz des Vorliegens bimolekularer Schichten den Grenzwert von $2,54 \text{ \AA/C-Atom}$ überschreiten.

Bei der Änderung des Neigungswinkels α nimmt der Schichtabstand beim Übergang von Alkylketten mit (n_C) C-Atomen auf $(n_C + 1)$ C-Atome um den Betrag

$$\Delta d = 2,54 \left\{ (n_C + 1) \sin \alpha_{n_C + 1} - \sin \alpha_{n_C} \right\}$$

zu. Mit $\Delta d = 2,86 \text{ \AA}$ und der Annahme, daß für $n_C = 18$, $\alpha = 90^\circ$ beträgt, ergeben sich die in der Tab. 36 zusammengestellten Neigungswinkel α (Bruchteile eines Winkels wurden auf- oder abgerundet). Es ist dabei verwunderlich, daß kein bestimmter Wert bevorzugt wird. Man könnte daher auch an eine andere Deutung denken: Die geneigten Alkylketten werden durch die entsprechende Wechselwirkung der Aminogruppen mit der Vanadatschicht bedingt. Die Ketten selbst haben all- trans- Konformation. Mit steigender Kettenlänge nimmt die van- der- Waals- Wechselwirkung zwischen den Alkylketten zu. Eine dichtere Packung sollte daher begünstigt sein. Sie erfordert aber ein Aufrichten der Alkylketten. Es könnte sein, daß die Zuordnung der Aminogruppe zur Vanadatschicht über einen weiten Bereich der Alkylkettenlänge erhalten bleibt und nur ein Teil der Kette sich steiler aufrichtet. Man müßte hier an einer Stelle in der Kette ein Abweichen von der all- trans- Konformation annehmen. Wenn diese Stelle heranrückt, müßte dies einen gleichen Beitrag zu einer starken Erhöhung des Schichtabstandes bewirken, wie eine Steilerstellung der Alkyl-

Tab. 36

Neigungswinkel α als Funktion der C- Atomzahl von n- Alkyl-
amin- Ketten in n- Alkylamin- Mo- Hewettit- Komplexen

$$(n_C = n_A = n)$$

n	α (Grad)
6	36
7	42
8	46
9	50
10	54
11	57
12	63
13	72
14	75
15	77
16	80
17	84
18	90

kette. Im Gegensatz zu diesem allmählichen Aufrichten der ganzen Kette liegen hier aber günstigere energetische Verhältnisse vor.

10 Einfluß von Doppelbindungen auf die Komplexbildung
des Mo- Hewettits und des Hewettits

Von manchen Schichtsolvat- Komplexen ist bekannt, daß Doppelbindungen in den komplexbildenden Molekülen die Strukturen drastisch verändern. In den meisten Fällen beruht das darauf, daß eine besondere Wechselwirkung zwischen den π -Elektronen und den Schichten des Wirtsgitters auftritt. Dadurch werden die Alkenyl- Ketten flach zu den Schichten des Wirtsgitters gelagert und im allgemeinen relativ niedrige Schichtabstände erzwungen. In manchen Fällen ist auch eine ausgeprägte Präferenz für cis- oder trans- Isomere angedeutet. Um Hinweise über das Verhalten des Mo- Hewettits und des Hewettits gegenüber ungesättigten Verbindungen zu erhalten, wurden einerseits Oleylammonium- Derivate, andererseits n- Alkylammonium- n- Alkenol- Komplexe hergestellt und untersucht.

In allen Fällen wurden die erhaltenen Komplexe mit Derivaten der entsprechenden gesättigten Verbindungen verglichen. Die Ergebnisse sind in den Tab. 37 - 43 zusammengestellt. Im einzelnen wurden Untersuchungen an den folgenden Systemen durchgeführt: Bei den Alkenylamin- Komplexen $n_A = 18$ (cis- Octadecen - 9 - amin - 1) = const., $n_C = 6 - 18$; bei den Alkenol- Komplexen: $n_C = n_A = n$; $n_A = 6; 10; 11; 18$ (cis - 3 - Hexen - 1 - ol; 9 - Decen - 1 - ol;

10 - Undecen - 1 - ol; cis - 9 - Octadecen - 1 - ol) = const., $n_G = 6 - 18$ und $n_G = \text{const.} = 6 - 18$; $n_A = 6$; 10; 11 und 18.

Beim Vergleich der Werte von gesättigten und ungesättigten Verbindungen fällt auf, daß sehr häufig Schichtabstandsdifferenzen von $0,9 - 1,4 \text{ \AA}$ auftreten. Eine Doppelbindung in einer Alkylkette, insbesondere in der cis-Verbindung, bedingt ein Abknicken der Kettenteile beiderseits der Doppelbindung und stört die Ausbildung einer geordneten bimolekularen Struktur. Die Störung kann weitgehend kompensiert werden, wenn in unmittelbarer Nähe der Doppelbindung eine Kinke eingebaut wird. Eine einfache Kinke sollte aber den Schichtabstand theoretisch um $1,27 \text{ \AA}$ verkürzen. Das häufige Auftreten dieses Wertes spricht dafür, daß über eine solche Rotationsisomerisierung eine dichteste Packung der Alkenylreste erreicht wird.

Gelegentlich treten auch größere Abstandsunterschiede zwischen den korrespondierenden Alkenol- und Alkanol-Komplexen auf. Diese lassen sich vielfach als ganzzahlige Vielfache von $1,2 - 1,3 \text{ \AA}$ deuten; es wurden wiederholt Abstandsunterschiede um $2,5 \text{ \AA}$ und $3,5 \text{ \AA}$ gefunden.

In einigen Fällen weichen einige Alkenyl-Verbindungen innerhalb der homologen Reihe stark ab. Die Ursache hierfür ist nicht bekannt. Bei einem Vergleich mit entsprechenden Schichtsilicaten drängt sich die Vermutung auf, daß hier zufällig Hochtemperaturformen eingefroren wurden. Zur Klärung steht aber hier eine Untersuchung der Hochtemperatur-Abhängigkeit noch aus.

Tab. 37

Vergleich der Schichtabstände d_L von n- Alkylammonium-
Hewettiten (I) und - Mo- Hewettiten (II) unter cis-
Octadecen - 9 - amin - 1 ($n_A = 18 = \text{const.}$, $n_C = 6 - 18$)

n_C	I	II
	$d_L \pm 0,5 \text{ (Å)}$	$d_L \pm 0,5 \text{ (Å)}$
6	51,3	51,3
7	42,5	52,0
8	51,3	"
9	41,9	"
10	41,7	"
11	51,3	51,3
12	"	"
13	"	"
14	"	50,7
15	"	"
16	"	"
17	"	---
18	---	52,0

Tab. 38

Vergleich der Schichtabstände d_L von n- Alkylammonium-
Hewettiten (I) und - Mo- Hewettiten (II) unter Alkenolen
und n- Alkanolen ($n_G = n_A = n$)

n	Alkenol		Alkanol	
	I	II	I	II
	d_L ($\pm 0,5 \text{ \AA}$)	d_L ($\pm 0,5 \text{ \AA}$)	d_L ($\pm 0,5 \text{ \AA}$)	d_L ($\pm 0,5 \text{ \AA}$)
6	23,1	22,9	24,2	24,1
10	33,6	34,7	35,3	35,8
11	36,8	37,4	38,0	38,1
18	---	55,2	---	55,2

Tab. 39

Vergleich der Schichtabstände d_L von n- Alkylammonium-
Hewettiten (I) und - Mo- Hewettiten (II) unter Alkenolen
und n- Alkanolen ($n_A = 6 = \text{const.}$, $n_C = 6 - 18$)

n_C	Alkenol		Alkanol	
	I	II	I	II
	d_L ($\pm 0,5 \text{ \AA}$)	d_L ($\pm 0,5 \text{ \AA}$)	d_L ($\pm 0,5 \text{ \AA}$)	d_L ($\pm 0,5 \text{ \AA}$)
6	23,1	22,9	24,2	25,2
7	24,3	23,8	25,7	25,2
8	25,7	24,7	27,2	26,8
9	27,2	26,3	28,7	28,4
10	28,7	28,3	30,2	30,2
12	29,7	30,7	32,7	32,7
13	30,8	31,2	34,1	33,6
14	31,9	32,7	35,3	34,7
15	33,6	34,0	37,2	37,2
16	35,3	35,0	39,9	38,8
17	36,5	---	45,2	---
18	---	36,8	---	40,5

Tab. 40

Vergleich der Schichtabstände d_L von n- Alkylammonium-
Hewettiten (I) und - Mo- Hewettiten (II) unter Alkenolen
und n- Alkanolen ($n_A = 10 = \text{const.}$, $n_C = 6 - 18$)

n_C	Alkenol		Alkanol	
	I	II	I	II
	d_L ($\pm 0,5 \text{ \AA}$)	d_L ($\pm 0,5 \text{ \AA}$)	d_L ($\pm 0,5 \text{ \AA}$)	d_L ($\pm 0,5 \text{ \AA}$)
6	29,3	28,5	29,9	29,4
7	29,9	31,2	31,4	33,0
8	30,7	31,2	31,4	33,0
9	31,8	32,6	32,6	34,3
10	33,6	34,7	35,3	35,8
12	36,0	36,8	38,1	38,8
13	38,3	38,4	39,8	39,9
14	39,3	40,2	41,5	41,4
15	41,5	41,9	43,5	42,7
16	44,6	43,7	45,9	44,5
17	49,1	---	48,6	---
18	---	46,0	---	47,6

Tab. 41

Vergleich der Schichtabstände d_L von n- Alkylammonium-
Hewettiten (I) und - Mo- Hewettiten (II) unter Alkenolen
und n- Alkanolen ($n_A = 11 = \text{const.}$, $n_C = 6 - 18$)

n_C	Alkenol		Alkanol	
	I	II	I	II
	d_L ($\pm 0,5 \text{ \AA}$)	d_L ($\pm 0,5 \text{ \AA}$)	d_L ($\pm 0,5 \text{ \AA}$)	d_L ($\pm 0,5 \text{ \AA}$)
6	29,4	29,5	30,7	29,7
7	30,7	31,5	31,4	31,7
8	31,9	33,4	33,1	34,0
9	32,7	34,3	33,9	35,6
10	34,7	36,1	36,6	37,0
11	36,8	37,4	38,0	38,1
12	38,4	38,7	39,7	39,3
13	40,7	40,0	41,5	40,8
14	42,5	41,5	43,1	42,7
15	44,2	43,1	44,6	44,1
16	46,5	44,2	47,2	45,7
17	49,3	---	49,7	---
18	---	46,9	---	47,8

Tab. 42

Vergleich der Schichtabstände d_L von n- Alkylammonium-
Hewettiten (I) und - Mo- Hewettiten (II) unter Alkenolen
und n- Alkanolen ($n_A = 18 = \text{const.}$, $n_C = 6 - 18$)

n_C	Alkenol		Alkanol	
	I	II	I	II
	d_L ($\pm 0,5 \text{ \AA}$)	d_L ($\pm 0,5 \text{ \AA}$)	d_L ($\pm 0,5 \text{ \AA}$)	d_L ($\pm 0,5 \text{ \AA}$)
6	36,0	36,0	48,4	40,1
7	37,0	37,0	49,4	41,4
8	38,0	38,3	49,5	42,5
9	38,4	40,0	49,4	43,9
10	40,2	42,7	49,3	45,7
11	42,1	43,7	49,5	46,5
12	43,5	45,2	49,4	49,9
13	46,0	47,5	51,2	51,2
14	48,6	49,1	52,6	52,0
15	51,3	51,3	53,3	53,5
16	53,5	52,6	54,4	54,4
17	55,8	---	55,7	---
18	60,0	55,2	---	55,2

Tab. 43

Vergleich der Schichtabstände d_L von n- Alkylammonium-
Hewettiten (I) und - Mo- Hewettiten (II) unter Alkenolen
und n- Alkanolen ($n_C = \text{const.}$, $n_A = 6; 10; 11; 18$)

n_C	n_A	Alkenol		Alkanol	
		I	II	I	II
		d_L ($\pm 0,5 \text{ \AA}$)	d_L ($\pm 0,5 \text{ \AA}$)	d_L ($\pm 0,5 \text{ \AA}$)	d_L ($\pm 0,5 \text{ \AA}$)
6	6	23,1	22,9	24,2	24,1
"	10	29,3	28,5	29,9	29,4
"	11	29,4	29,5	30,7	29,7
"	18	36,0	36,0	41,4	40,1
7	6	24,3	23,8	25,7	25,2
"	10	29,9	29,8	30,1	31,2
"	11	30,7	31,5	31,4	31,7
"	18	37,0	37,0	41,5	41,4
8	6	25,7	24,7	27,2	26,8
"	10	30,7	31,2	31,4	33,0
"	11	31,9	33,4	33,1	34,0
"	18	38,0	38,3	36,6	42,5
9	6	27,2	26,3	28,7	28,4
"	10	31,8	32,6	32,6	34,3
"	11	32,7	34,3	33,9	35,6
"	18	38,4	40,0	41,4	43,9
10	6	28,7	28,3	31,0	30,2
"	10	33,6	34,7	35,3	35,8
"	11	34,7	36,1	36,6	37,0
"	18	40,2	42,7	41,6	45,7

Tab. 43
(Fortsetzung)

n_C	n_A	Alkenol		Alkanol	
		I	II	I	II
		d_L^0 ($\pm 0,5 \text{ \AA}$)	d_L ($\pm 0,5 \text{ \AA}$)	d_L ($\pm 0,5 \text{ \AA}$)	d_L ($\pm 0,5 \text{ \AA}$)
11	6	29,2	30,2	31,9	31,8
"	10	35,3	36,0	36,5	37,4
"	11	36,8	37,4	38,0	38,1
"	18	42,1	41,7	41,7	46,5
12	6	29,7	30,7	32,7	32,7
"	10	36,0	36,8	38,1	38,8
"	11	38,4	38,7	39,7	39,3
"	18	43,5	45,2	49,1	49,9
13	6	30,8	31,2	34,1	33,6
"	10	38,3	38,4	39,8	39,9
"	11	40,7	40,0	41,5	40,8
"	18	46,0	47,5	51,2	51,2
14	6	31,9	32,7	35,3	34,7
"	10	39,3	40,2	41,5	41,4
"	11	42,5	41,5	43,1	42,7
"	18	48,6	49,1	52,5	52,0
15	6	33,6	34,0	37,2	37,2
"	10	41,5	41,9	43,5	42,7
"	11	44,2	43,1	44,6	44,1
"	18	51,3	51,3	53,5	53,5

Tab. 43
(Fortsetzung)

n_C	n_A	I	II	I	II
		d_L ($\pm 0,5 \text{ \AA}$)	d_L ($\pm 0,5 \text{ \AA}$)	d_L ($\pm 0,5 \text{ \AA}$)	d_L ($\pm 0,5 \text{ \AA}$)
16	6	35,3	35,0	39,9	38,8
"	10	44,6	43,7	45,9	44,5
"	11	46,5	44,2	47,2	45,7
"	18	53,5	52,6	54,4	54,4
17	6	36,5	---	45,3	---
"	10	49,1	---	48,6	---
"	11	49,3	---	49,7	---
"	18	55,8	---	55,5	---
18	6	---	36,8	---	40,5
"	10	---	46,0	---	47,6
"	11	---	46,9	---	47,8
"	18	---	55,2	---	55,2

III

MELANOVANADITÄHNLICHE SCHICHTVERBINDUNGEN

In der Vanadinerz- Lagerstätte Mina Ragra, Pasco, Peru, fand 1920 W. S. Hutchinson ein bis dahin in der Literatur noch nicht beschriebenes Mineral. Dasselbe Mineral wurde in den USA in Peanut Mine, Montrose, gefunden. Wegen seiner schwarzblauen, stark glänzenden Farbe, erhielt es den Namen Melanovanadit.

Lindgren und Mitarbeiter führten die ersten Analysen durch (66 - 67). Weitere analytische Untersuchungen und Studien der Ionenaustausch- und Quellungseigenschaften wurden von K. J. Hilke durchgeführt (25). Wenn auch die Struktur des Melanovanadits noch ungeklärt ist, so kann doch aus den Hilkeschen Arbeiten folgender Schluß gezogen werden:

1. Der Melanovanadit ist eine Schichtverbindung, dessen formal unendlich ausgedehnte Anionenschichten aus Vanadin- Sauerstoff- Polyedern bestehen.
2. Das Vanadin liegt in den Anionenschichten in wechselnden Mengen als V^{4+} und V^{5+} vor.
3. Zwischen den Anionenschichten liegen die zum Ladungsausgleich nötigen Kationen austauschfähig gebunden vor.
4. Im Vergleich zu anderen Schichtverbindungen besitzt er eine hohe Ladungsdichte.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit erscheint der Melanovanadit wegen seiner besonders hohen negativen Anionenschichtladung interessant. Er übertrifft hierin die glimmerartigen Schichtsilicate bei weitem und stellt daher ein vielversprechendes Studienobjekt dar. Im Rahmen dieser Arbeit sollte deshalb versucht werden, ein melanovanaditähnliches System zu synthetisieren. Eine erneute Untersuchung am natürlichen Mineral erschien nicht wünschenswert, da dieses beim Stehen unter Wasser allmählich in Pascoit übergeht (25). Davon abgesehen, können Proben natürlichen Melanovanadits in genügender Reinheit nicht mehr erhalten werden, da die Mine stillgelegt wurde.

Von den Analysen her ist nicht sicher, ob der Melanovanadit zu den Vanadin-Bronzen gerechnet werden darf. Einige Analysen sprechen dafür, daß auch V - OH- Bindungen zu berücksichtigen sind. Die Aussagen sind unsicher, weil offensichtlich an Luft eine Veränderung der analytischen Zusammensetzung erfolgen kann.

Bei den eigenen Experimenten wurde daher zunächst versucht, feste Phasen mit der Zusammensetzung $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($x \approx 1$) herzustellen und diese dann mit H_2O weiter umzusetzen.

1 MATERIAL UND METHODEN

Experimentelle Durchführung

Definierte Mengen Na_2CO_3 , V_2O_4 und V_2O_5 wurden gründlich verrieben und bei Temperaturen von 670°C bis 850°C zur Reaktion gebracht und gleichzeitig im H_2 - Strom reduziert. Anstelle der Ca- Verbindung, die im natürlichen

Melanovanadit überwiegend vorliegt, wurde hier mit Na-Verbindungen gearbeitet, weil diese experimentell leichter zugänglich sind.

Als Reaktionsgefäße dienten Porzellantiegel, die in ein Pythagorasrohr eingeführt wurden. Letzteres trug einen dreifach durchbohrten Gummistopfen als Aufsatz, in den ein Thermoelement, ein Gaszuleitungs- und Gasableitungsrohr (Quarz) eingeführt wurden. Der obere Teil des Pythagorasrohres war mit einer Cu- Kühlschlange versehen. Das Reaktionsgemisch im Pythagorasrohr wurde mittels eines Rohrofens erhitzt. Der H_2 - Strom wurde ebenso wie das Trägergas Ar durch eine Waschflasche mit einer wässrigen $Mn(OH)_2$ - Suspension von O_2 und eine mit konzentrierter H_2SO_4 von Feuchtigkeit befreit. Zur Absorption von eventuell auftretenden H_2SO_4 - Spritzern diente Glaswolle. Die Zählung des Gasstromes erfolgte mittels eines paraffinölhaltigen Blasen- zählers, die Eichung mittels einer Gasbürette. Bei den kleinen Gasumsätzen erwiesen sich die besten im Handel erhältlichen Rotamesser als zu wenig genau. Das bei der Reduktion entstandene H_2O wurde in einer Kühlfalle (Aceton/ Trockeneis) ausgefroren. Als Druckausgleich dienten zwei Hg- Überdruckventile (je eines für den H_2 - und den Ar - Gasstrom). Für die erste Versuchsserie wurden zunächst die Lindgrenschen Analysenwerte (Molverhältnisse von $Ca^{2+} : V^{4+} : V^{5+} = 1 : 2 : 3$ bzw. $Na^+ : V^{4+} : V^{5+} = 1 : 1 : 1,5$) zugrunde gelegt.

Ohne H_2 - Zufuhr entstand nur die Wadsleysche γ - Phase. Im H_2 - Strom (ca. 7 ml/Min.; Reaktionszeit zwischen 1 und

30 Min.) traten bei 850°C uneinheitliche Produkte von blauschwarzer bis grüner Farbe auf, die sich auch unter der Stereolupe nur schlecht trennen ließen. Die Ergebnisse schwankten von Versuch zu Versuch sehr stark. Als Ursache stellte sich schließlich die stark schwankende Qualität des käuflichen V_2O_4 heraus. Daher wurde in den weiteren Versuchsreihen das V_2O_4 durch eine äquivalente Menge V_2O_5 ersetzt. Als Parameter wurden die Reaktionsdauer t (t zwischen 1 und 60 Min.) in Intervallen von einer Minute und die Versuchstemperatur T (T zwischen 670°C und 850°C) variiert. Als günstigste Temperatur erwiesen sich ca. 670°C.

Zur Gewinnung von Einkristallen wurden die Schmelzen langsam ($25^\circ\text{C}/1^{\text{h}}$), mittels Fallbügelregler von 670°C auf 500°C abgekühlt. Die Präparate für Röntgenaufnahmen und zur Analyse wurden unter der Stereolupe ausgelesen.

2 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In dem Bereich der Reduktionszeiten zwischen 14 und 20 Minuten wurden vier verschiedene Phasen, A, B, C und P isoliert. Phase P fiel aber nur in geringer Menge, jedoch in Form von Einkristallen an. Die anderen drei Phasen ließen sich trotz vieler Versuche nicht in Form von Einkristallen, jedoch sehr einheitlich erhalten. Über ähnliche Schwierigkeiten berichtete Wadsley bei der Synthese der γ -Na-Phase.

Die Phase P wurde nicht näher auf ihre analytische Zusammensetzung, ihr Ionenaustausch- und Quellungsvermögen hin untersucht, sondern nur röntgenographisch charakterisiert.

Sie kristallisiert monoklin in den möglichen Raumgruppen

$\overset{3}{C}_s$ - $\overset{3}{C}_m$; $\overset{3}{C}_2$ - $\overset{3}{C}_2$; $\overset{3}{C}_{2h}$ - $\overset{3}{C}_{2h}$ mit den Achsen $a = 8,86 \text{ \AA}$;

$b = 3,66 \text{ \AA}$; $c = 11,6 \text{ \AA}$ und $\beta = 91,4^\circ$.

Die Phase B ist identisch mit der Wadsleyschen γ -Phase (Hewettit). Dies konnte durch Indizierung mit den von Wadsley angegebenen Achsen und Winkeln von $a = 12,12 \text{ \AA}$; $b = 3,62 \text{ \AA}$; $c = 7,38 \text{ \AA}$ bzw. $\alpha = \gamma = 90^\circ$ und $\beta = 106,6^\circ$, bewiesen werden (Tab. 44).

Die Tab. 45 gibt einen Vergleich der d- Werte und der relativen Intensitäten der beiden Phasen A und C. In Tab 46 werden ihre analytische Zusammensetzung und Dichten aufgeführt. Kristalle wurden für die analytische Untersuchung unter der Stereolupe ausgelesen. Wegen der geringen Substanzmengen wurden das V^{4+} und V^{5+} kolorimetrisch bestimmt (132) und das Na^+ flammenphotometrisch ermittelt. Die Fehlergrenze der Vanadinbestimmung ließ sich nicht unter 5% herabdrücken.

Alle vier Phasen zeigten mit H_2O keine Quellung. Sie konnten daher keine nähere Verwandtschaft mit dem Melanovanadit haben. Eine solche hätte allenfalls auftreten können, wenn durch eine hydrothermale Behandlung die Hydratisierung gelingt.

Es wurden daher in weiteren Versuchsreihen die Phasen A, B und C fein pulverisiert und in Ampullen unter Druck bei $200^\circ C$ mit Wasser 11 Tage umgesetzt. Mit reinem Wasser traten jedoch keine Veränderungen ein. Eine Erhöhung des p_H durch Zusatz einiger Tropfen NaOH führte zur Zersetzung der Reaktionsprodukte. Durch Zugabe einiger Tropfen HCl bis zur Einstellung eines p_H von 1,7 konnten jedoch melanovanadit-ähnliche Reaktionsprodukte erhalten werden. In der Ampulle

Tab. 44

d- Werte, relative Intensitäten und (hkl)- Werte der Phase B

d (Å) beob.	$\sin^2\theta$ beob.	$\sin^2\theta$ ber.	h k l	I/I ₀
7,06	0,0118	0,0118	0 0 1	70
6,99	0,0121	0,0121	1 0 $\bar{1}$	100
3,85	0,0400	0,0396	3 0 0	20
3,49	0,0487	0,0486	2 0 $\bar{2}$	50
3,23	0,0569	0,0572	0 1 1	70
3,04	0,0639	0,0639	3 0 1	10
3,01	0,0657	0,0657	1 1 1	90
			1 $\bar{1}$ 2	
			4 0 $\bar{1}$	
2,31	0,1109	0,1111	4 1 $\bar{1}$	20
			$\bar{1}$ 2 1	
2,25	0,1164	0,1163	5 0 $\bar{2}$	90
2,04	0,1430	0,1427	5 0 1	10
1,98	0,1514	0,1511	4 0 $\bar{2}$	10
1,81	0,1806	0,1801	3 0 $\bar{4}$	70
1,77	0,1901	0,1901	0 0 4	5
1,55	0,2455	0,2453	3 2 1	4
			3 $\bar{1}$ 2	
1,52	0,2566	0,2567	7 0 1	70

Die Werte der Achsen und Winkel betragen:

a = 12,12 Å; b = 3,62 Å; c = 7,38 Å; $\alpha = \gamma = 90^\circ$; $\beta = 106,6^\circ$.

Tab. 45

Vergleich der d- Werte und der relativen Intensitäten der
Phasen A und C

A		C	
d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀
----	---	11,8	28
11,05	68	---	---
----	---	8,5	28
7,13	100	---	---
6,96	100	---	---
----	---	6,80	100
5,90	18	---	---
----	---	5,71	22
----	---	3,86	22
3,78	23	---	---
3,4 ₉	27	3,4 ₇	44
3,20	68	---	---
----	---	3,15	83
3,05	45	---	---
----	---	3,00	67
2,97	45	---	---
----	---	2,56	11
----	---	2,42	33
----	---	2,40	56
----	---	2,30	33
2,25	45	---	---
----	---	2,01	22
----	---	1,89	22
1,80	55	1,80	83
1,7 ₄	23	1,7 ₂	50
----	---	1,65	56
----	---	1,34	44

Tab. 46

Analytische Zusammensetzung und Dichten der Phasen A und C
(Es wurden nur der Na_2O - und V_2O_4 - Gehalt bestimmt. Der
 V_2O_5 - Gehalt wurde aus der Differenz zu 100% berechnet)

Phase	Bestand- teile	Prozent- gehalt (Gew.-%)	Dichte ρ (g/cm^3)
A	V_2O_5	53,3	$\rho = 3,26$
	V_2O_4	22,7	
	Na_2O	24,0	
	Summe	100,0	
C	V_2O_5	44,6	$\rho = 3,17$
	V_2O_4	31,2	
	Na_2O	24,2	
	Summe	100,0	

lagen nach Beendigung der Reaktion unterschiedlich gefärbte Reaktionszonen vor. Ein besonderes Wachstum der Kristalle war nicht zu beobachten. Die einzelnen Schichten mußten deshalb durch Aufschlännen so gut wie möglich voneinander getrennt werden. Als Nebenprodukt entstand V_2O_5 , das röntgenographisch nachgewiesen wurde, und zwar am meisten aus der Phase C, neben einer sehr geringen Menge einer Phase C_1 . Aus den anderen Verbindungen A und B konnte je eine neue Phase, A_1 und B_1 , isoliert werden.

Die Tab. 47 und 48 zeigen die Röntgendaten von A_1 , B_1 und C_1 . Von diesen drei Phasen ließ sich leider nur die Phase A_1 nach einem Verfahren von H. Lipson (133) aus Pulveraufnahmen orthorhombisch mit den Achsen $a = 11,6 \text{ \AA}$; $b = 9,3 \text{ \AA}$ und $c = 10,0 \text{ \AA}$ indizieren.

Die Tab. 49 gibt die analytische Zusammensetzung (Gew.-%) von A_1 und B_1 an. Von einer analytischen Charakterisierung der Phase C_1 wurde wegen zu geringer Substanzmengen und der damit verbundenen großen Unsicherheit in der Aussage abgesehen.

Aus der analytischen Zusammensetzung wurde für Melanovanadit von Lindgren die Formel $\left\{ \begin{smallmatrix} +4 & +5 \\ V_4 & V_6 \end{smallmatrix} O_{25} \right\}^{4-}$ angegeben.

Nach Hilke kann auch die allgemeine Form

$Me_{(2n+3)} (H_2O)_m \left\{ \begin{smallmatrix} +4 & +5 \\ V_n & V_{12} \end{smallmatrix} - n O_{27} (OH)_9 + n \right\}$ in Betracht

kommen. Die Kationenbelegung ist im natürlichen Melanovanadit sehr uneinheitlich. Es können große Mengen Ni^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} und $Fe^{2+/3+}$ -Ionen vorkommen. Die synthetischen Proben sind naturgemäß frei von solchen Verunreinigungen. Außerdem kann das V^{5+}/V^{4+} -Verhältnis sehr stark schwanken, je nach Fundort und Lagerbedingungen. Z. B. haben die Proben

Tab. 47

Indizierung der Phase A_1

$$a = 11,6 \text{ \AA}; b = 9,3 \text{ \AA}; c = 10,0 \text{ \AA}; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

$d \text{ (\AA)}$ beob.	$\sin^2\theta$ beob.	$\sin^2\theta$ ber.	$h \ k \ l$	I/I_0
9,93	0,0060	0,0059	0 0 1	36
9,2	0,0070	0,0069	0 1 0	40
7,3	0,0111	0,0113	1 1 0	44
6,45	0,0126	0,0128	0 1 1	100
5,78	0,0177	0,0178	2 0 0	12
4,9	0,0245	0,0245	2 1 0	12
4,66	0,0274	0,0272	0 2 0	12
3,38	0,0518	0,0512	2 2 1 0 2 2	24
3,32	0,0537	0,0534	0 0 3	74
3,13	0,0602	0,0602	0 1 3	12
3,04	0,0644	0,0646	1 1 3	36
2,9	0,0700	0,0702	4 0 0 3 1 2	12
2,86	0,0723	0,0719	1 3 1	36
2,7	0,0811	0,0808	0 2 3	36
2,16	0,1272	0,1276	2 4 0 1 2 4	36
1,96	0,1533	0,1525	1 0 5	24
1,80	0,1826	0,1825	6 0 2	44
1,53	0,2537	0,2540	6 0 4 3 0 6	30

Tab. 48

Vergleich der d- Werte und Intensitäten der Phasen

A_1 , B_1 und C_1

d (Å)	A_1 I/I ₀	d (Å)	B_1 I/I ₀	d (Å)	C_1 I/I ₀
---	---	---	---	15	100
---	---	13,6	100	---	---
---	---	---	---	13,0	100
9,93	36	---	---	---	---
9,2	40	---	---	9,2	40
---	---	9,1	75	---	---
7,3	44	---	---	7,3	20
---	---	7,06	100	---	---
---	---	---	---	6,96	50
6,45	100	---	---	---	---
5,78	12	---	---	---	---
---	---	4,74	12	---	---
4,66	12	---	---	4,66	12
3,3 ₈	24	3,3 ₆	90	3,3 ₈	12
3,32	74	---	---	3,32	70
3,13	12	---	---	3,13	12
---	---	---	---	3,09	12
3,04	36	---	---	---	---
---	---	3,0 ₁	20	3,0 ₂	12
2,90	12	2,88	40	---	---
2,86	36	---	---	2,86	12
2,70	36	2,6 ₉	30	2,70	12
2,16	36	2,1 ₇	30	2,16	12
1,9 ₆	24	1,9 ₇	30	---	---
---	---	1,9 ₁	12	---	---
1,80	44	1,7 ₉	40	1,80	50
1,53	30	1,53	30	1,53	30

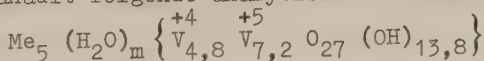
Tab. 49

Analytische Zusammensetzung der Phasen A₁ und B₁
 (Der H₂O- Gehalt wurde aus der Differenz auf 100% berechnet)

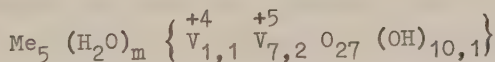
Phase	Bestand- teile	Prozent- gehalt (Gew.-%)
A ₁	V ₂ O ₅	52,2
	V ₂ O ₄	31,3
	Na ₂ O	2,9
	H ₂ O	13,6
	Summe	100,0
B ₁	V ₂ O ₅	52,3
	V ₂ O ₄	27,3
	Na ₂ O	1,6
	H ₂ O	18,8
	Summe	100,0

aus Mina Ragra und aus der Peanut Mine einen Gehalt (Gew.-%) von 6,4% V_2O_4 / 73% V_2O_5 bzw. 23,3% V_2O_4 / 55,5% V_2O_5 .

Im folgenden wurden die Analysenergebnisse einmal im Hinblick auf die Formel von Lindgren, zum anderen Mal auf die von Hilke ausgewertet. Hilke gibt für den untersuchten Melanovanadit folgende analytische Zusammensetzung an:



Eine Oxidation unter Museumsbedingungen sollte dann zu der anderen Formel mit dem niedrigeren Vanadin - (IV) - Gehalt führen:

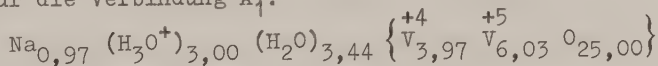


Die Dichte der synthetisierten Proben konnte nach der Schwebemethode nicht bestimmt werden, da sie durch die organischen Lösungsmittel nicht benetzbar waren. Über ähnliche Schwierigkeiten berichteten schon Barnes und Qurashi (134) und Hilke (25). Eine scharfe Trocknung der Präparate kommt nicht in Frage, da sonst die Dichte in unbekannter Weise verändert wird.

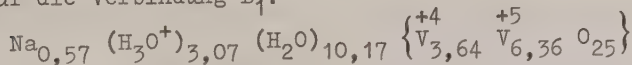
I. Auswertung nach Lindgren

Aus den eigenen Analysen konnten nachstehend aufgeführte Formeln errechnet werden:

1. Für die Verbindung A_1 :

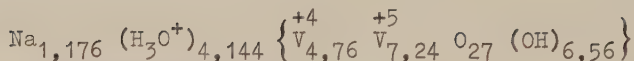


2. Für die Verbindung B_1 :



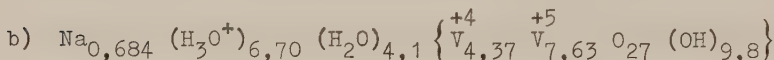
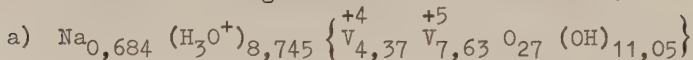
II. Auswertung nach Hilke

1. Für die Verbindung A_1 :



2. Für die Verbindung B_1 :

Hier sind zwei Möglichkeiten zu diskutieren:



Aus den vorstehend aufgeführten Formeln läßt sich eine recht gute Übereinstimmung mit denen von Lindgren und Hilke erkennen.

Beim Vergleich der d- Werte der drei Phasen A_1 , B_1 und C_1 erhebt sich allerdings die Frage, ob es sich wirklich um verschiedene Phasen handelt. Es könnte sein, daß sie in ihren Grundgittertypen ähnlich sind. Die Unterschiede würden dann vielleicht auf eine ungleiche Hydratation der Kationen zurückzuführen sein. Durch ein variables $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ - Verhältnis kann das Solvationsbestreben der Kationen im Schichtzwischenraum differieren. Problematisch ist natürlich der Umstand, daß es nicht sicher ist, ob einheitliche Verbindungen vorliegen. Ein Vergleich der Röntgenaufnahmen spricht jedoch dafür, daß zumindestens A_1 eine einheitliche Verbindung darstellt.

3 Ionenaustausch- und Quellungsstudien bei den melanovanaditähnlichen Systemen

Wenn melanovanaditähnliche Systeme vorliegen, dann sollten sie durch Kationenaustausch und innerkristallines Quellungsvermögen nachweisbar sein. Für diese Versuche sind

n- Alkylammoniumionen besonders geeignet.

Da nach den Ergebnissen in der Tab. 48 die Verbindungen A₁, B₁ und C₁ gemeinsame Züge aufweisen, war es naheliegend, daß auch die Ausgangskomponenten A und C ihrerseits Gemeinsamkeiten mit B zeigen, also in den Bereich der γ - Bronzen gehören. Die γ - Bronzen sind aber, wie in früheren Kapiteln schon dargelegt wurde, zum Ionenaustausch und zur innerkristallinen Quellung befähigt. Es war daher von Interesse, zu erfahren, ob diese Produkte, die für die weiteren Umsetzungen dienen sollten, bereits ein Ionenaustausch- und eindimensionales Quellungsvermögen und damit ein Schichtengitter besitzen.

3.1 Experimentelle Durchführung

Bei allen fünf Phasen A, B, A₁, B₁ und C₁ wurde versucht, die anorganischen Na⁺- Ionen gegen langkettige organische n- Alkylammoniumionen in der schon früher beschriebenen Weise auszutauschen. Die Eintauschzeiten betrugen hier jedoch nur einige Wochen. Da vermutet wurde, daß es sich um Schichtverbindungen handelt, wurden die Röntgeninterferenzen der Ausgangsverbindungen mit denen der Reaktionsprodukte verglichen. Bei den Quellungsstudien wurden wiederum die n- Alkylammonium- Derivate von A, B, A₁, B₁ und C₁ mit Alkanolen, nach einer Reaktionsdauer von 24^h bei 65°C, vermessen.

3.2 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Mit n- Alkylammoniumionen tritt eine deutliche Volumenvergrößerung auf. Außerdem ist auch eine Hydrophobierung der

Oberfläche und eine Farbverschiebung nach hellbraun zu beobachten. Die Eintauschreaktion beginnt sich jedoch erst ab $n_G \geq 8$ bemerkbar zu machen.

In den Röntgendiagrammen der Reaktionsprodukte sind noch nahezu alle Interferenzen der Ausgangsverbindungen zu beobachten. Man könnte daraus schließen, daß keine für ein Schichtengitter charakteristische Reaktion auftritt. Es zeigt sich aber jeweils schwach eine Interferenzfolge bei hohen d - Werten, die man als (001)- Serie mit einem hohen Schichtabstand deuten kann. Aus den Röntgendiagrammen läßt sich nicht entscheiden, ob diese durch eine Zersetzung oder eine echte Ionenaustauschreaktion entstehen. Gegen die Zersetzung spricht, daß mit n - Hexylammoniumionen keinerlei neue Interferenzen zu beobachten sind und daß die Verbindungen mit n - Decyl- und n - Dodecylammoniumionen am deutlichsten sind. Damit entspricht das Verhalten auch in Feinheiten dem von hoch geladenen Glimmern. In diesen sind die K^+ - Ionen zwischen den Silicatschichten besonders fest gebunden. Sie lassen sich gegen andere anorganische Kationen und n - Alkylammoniumionen mit weniger als acht C- Atomen innerhalb tragbarer Zeiträume (8 - 10 Monate) nicht austauschen. Auch eine beginnende Reaktion ist nur dann zu erkennen, wenn gleichzeitig starke Komplexbildner für K^+ - Ionen eingesetzt werden. Mit n - Alkylammoniumionen, die mehr als acht C- Atome in der Alkylkette enthalten, tritt dagegen eine Austauschreaktion ein. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist jedoch gering und erreicht mit $n_G = 10 - 12$ ein Maximum. Für einen quantitativen Austausch sind aber zum Teil Reaktionszeiten von 1,5 Jahren erforderlich. Die weitgehende Analogie zwischen den

hier untersuchten Vanadat- Phasen und den hoch geladenen Glimmern berechtigt zu der Folgerung, daß hier ähnliche Verhältnisse vorliegen und daß es sich hier um eine echte Austauschreaktion handelt. Es wird jedoch noch auf Grund der Intensitätsverhältnisse zu beweisen sein, daß die Reaktion bei längerer Versuchsdauer noch weiter fortschreitet. Dazu muß vor allem die Veränderung der Intensitäten mit zunehmender Umsetzungsdauer beobachtet werden.

Bei den Phasen A und C sind die Verhältnisse etwas günstiger. Hier konnten weitgehend quantitative Reaktionen beobachtet werden. Die Tab. 50 und 51 zeigen, daß mit Dodecylammoniumionen eine starke Schichtaufweitung auftritt und daß der Schichtabstand im trockenen Zustand, unter der Eintauschlösung und nach der Behandlung mit Alkanolen sich stark verändert, d.h., daß eine deutliche innerkristalline Quellung vorliegt. Bei der Komplexbildung mit n- Alkanolen liefern A und C annähernd gleiche Schichtabstände. Im trockenen Zustand und unter der Eintauschlösung unterscheiden sie sich dagegen deutlich. Ob hier nur Unterschiede in der Ladungsdichte oder auch in der Grundstruktur vorliegen, läßt sich vorläufig nicht entscheiden.

Bei den Proben A₁, B₁ und C₁ wurde versucht, aus den neu aufgetretenen Interferenzen die für den Schichtabstand charakteristische Folge auszuwählen und möglichst genau zu vermessen. Die Werte für die ausgewaschenen und getrockneten Proben sind in der Tab. 52 zusammengestellt. Der Schichtabstand nimmt in den drei Proben mit steigender Alkylkettenlänge des Kations deutlich zu. Der Anstieg ist allerdings nicht linear und schwankt von ca. 2,8 Å/C- Atom bis 0,5 Å/C-

Tab. 50

Schichtabstände d_L der n- Dodecylammonium- Verbindungen der Phasen A und C unter der Eintauschlösung und nach der Waschung und Trocknung

Phasen	Schichtabstände	
	unter der Eintausch- lösung $(d_L \pm \Delta d_L \text{ \AA})$	gewaschen und getrocknet $(d_L \pm \Delta d_L \text{ \AA})$
A	33,5 0,5	25,4 0,7
B	30,5 0,7	28,2 1

Atom. Eine nähere Diskussion dieser Werte erscheint nicht zweckmäßig, weil nicht sicher entschieden werden kann, ob mit steigender Kettenlänge unterschiedliche Anordnungen der Alkylkationen zu den Vanadatschichten auftreten, oder ob infolge der unvollständigen Reaktion röntgenographisch statistische Mittelwerte der Schichtabstände gemessen werden.

Daß hier im Grundgitter ein Schichtverband vorliegt

und daß eine eindimensionale Aufweitung möglich ist, zeigen die Schichtabstände nach der Umsetzung mit n- Alkanolen. Die entsprechenden Meßwerte sind in der Tab. 53 zusammengestellt. Die C- Atomzahl in der Alkylkette des Kations ist hier genauso groß wie in der Alkylkette des Alkanols. Die mittlere Abstandszunahme beträgt hier ca. $2,3 \text{ \AA}/\text{C- Atom}$. Dies wäre mit steil stehenden Doppelschichten verträglich. Im einzelnen treten im Gang aber Unregelmäßigkeiten auf, die vielleicht wieder auf unvollständige Reaktionsgrade und damit verbundene statistische Mittelungen durch den Röntgenstrahl zurückzuführen sind. Die d- Werte des natürlichen Melanovanadits betragen nach Hilke (25) für die n- Decylammonium- Melanovanadit - n- Decanol- und Dodecylammonium- Melanovanadit - n- Dodecanol- Komplexe $35,4 \text{ \AA}$ bzw. $41,2 \text{ \AA}$ und liegen damit in vergleichbaren Größenordnungen.

Bei der Auswertung der Röntgendiagramme ist grundsätzlich darauf hinzuweisen, daß die Interferenzen nicht sehr scharf sind, die Untergrundschwärzung stark erhöht ist, weil die Vanadinatome zur Fluoreszenz angeregt werden und daß in den gequollenen Präparaten Interferenzen des überschüssigen Alkanols auftreten. Meßwerte, bei denen zwischen den Interferenzen der gewünschten Verbindung und den Alkanolinterferenzen nicht sicher unterschieden werden konnte, sind in der Tabelle nicht aufgeführt.

Diese Versuche zeigen, daß es wohl möglich ist, durch Hydratisierung von γ - Bronzen melanovanaditähnliche Phasen zu erhalten. Die eindeutige Charakterisierung dieser Phasen ist wegen der geringen Reaktionsgeschwindigkeiten sehr lang-

Tab. 51

Vergleich der Schichtabstände d_L der Dodecylammonium-
Derivate von A und C unter n- Alkanolen

n_A	A			C		
	$d_L \pm$ (Å)	Δd_L	Reflex- schärfe	$d_L \pm$ (Å)	Δd_L	Reflex- schärfe
4	31,0	1	sd	31,0	0,7	d
8	"	0,7	d	"	0,5	s
12	39,3	0,5	s	39,2	"	"
16	42,4	"	"	41,8	"	"

Zeichenerklärung:

sd sehr diffus
d diffus
s scharf

Tab. 52

Schichtabstände d_L der $C_{n_C}H_{2n_C} + 1NH_3$ - Derivate von A_1 , B_1
und C_1 (gewaschen und getrocknet)

n_C	A_1 $d_L \pm 0,7 \text{ \AA}$	B_1 $d_L \pm 0,7 \text{ \AA}$	C_1 $d_L \pm 0,7 \text{ \AA}$
6	---	---	---
8	20,6*	---	16,7*
10	23,8	24,8	26,3
12	29,4	26,0	29,3
16	32,5	32,4	34,0
18	33,6	33,4	35,0

Zeichenerklärung:

*) d - Werte von
sehr geringer
Intensität

Schichtabstände d_L der $C_{n_C}H_{2n_C} + 1NH_2$ - Derivate von A_1 , B_1 und C_1 unter n-Alkanolen
($n_C = n_A = n$)

n	A_1		B_1		C_1	
	$d_L \pm \Delta d_L$ (Å)	Reflex- scharfe	$d_L \pm \Delta d_L$ (Å)	Reflex- scharfe	$d_L \pm \Delta d_L$ (Å)	Reflex- scharfe
10	32,1 0,5	s	39,2 0,5	s	32,2 0,7	d
12	35,0 1	sd	---	--	41,6 "	"
14	---	--	---	--	---	--
16	44,1 0,5	s	---	--	---	--
18	50,5 "	s	---	--	---	--

Zeichenerklärung: sd sehr diffus

d diffus

s scharf

wierig. Für den Ionenaustausch muß mit Reaktionszeiten von mehr als einem Jahr gerechnet werden. Daher konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit diese Probleme nicht weiter vorangetrieben werden.

Literaturverzeichnis

- (1) C. K. Hersh, Molecular Sieves, Chapman and Hall, 1961, London.
- (2) A. Weiß & W. Rothenstein, Angew. Chem., 1963, 75, 575.
- (3) J. W. Gruner, Z. Kristallogr., 1932, 83, 75; 394.
- (4) - , Z. Kristallogr., 1933, 85, 245.
- (5) S. B. Hendrick, Nature, 1938, 142, 38.
- (6) - , Amer. Mineralogist, 1938, 23, 295.
- (7) - , Z. Kristallogr., 1939, 100, 509.
- (8) G. W. Brindley & K. Robinson, Mineralog. Mag. J. mineralog. Soc., 1946, 27, 242.
- (9) - , Mineralog. Mag. J. mineralog. Soc., 1948, 28, 393.
- (10) A. Weiß & R. Ruthardt, Z. Naturforschg., 1969, 24b, 256; 1066; 355.
- (11) R. Schöllhorn & A. Weiß, Z. Naturforschg., 1972, 27b, 1428; 1273; 1275; 1277; 1278.
- (12) A. Weiß, Clays and Clay Minerals, 1963, 10, 191.
- (13) D. M. C. Mac Ewan, Nature (London), 1949, 157, 159.
- (14) - , Trans. Farad. Soc., 1948, 44, 349.
- (15) A. Weiß & A. Mehler & G. Koch & U. Hofmann, Z. anorg. allg. Chem., 1956, 284, 247.
- (16) - , Angew. Chem., 1961, 73, 736.
- (17) K. Wada, Amer. Mineralogist, 1961, 46, 78.
- (18) A. Weiß, 1961, Vortrag 10th Nat. Clay Conf. Austin/Texas.

- (19) K. Wada, Amer. Mineralogist, 1959, 44, 153.
- (20) W. G. Garrett & G. F. Walker, Clay Minerals Bull., 1959, 4, 75.
- (21) A. Weiß & W. Thielepape & W. Ritter & H. Schäfer & G. Göring, Z. anorg. allg. Chem., 1963, 320, 183.
- (22) - , Z. anorg. allg. Chem., 1959, 299, 93.
- (23) K. J. Range & A. Range & A. Weiß, Z. Naturforschg., 1968, 23b, 1144.
- (24) - & Al. Weiß, Angew. Chem., 1960, 72, 413.
- (25) K. J. Hilke, Dissertation, Universität Heidelberg, 1966.
- (26) A. Weiß & K. Hartl & U. Hofmann, Z. Naturforschg., 1957, 12b, 669; 351.
- (27) Al. Weiß & E. Michel & A. Weiß, Angew. Chem., 1961, 73, 707.
- (28) A. Weiß & - , Z. anorg. allg. Chem., 1958, 296, 313.
- (29) - - , Z. anorg. allg. Chem., 1960, 306, 277.
- (30) - - & T. Podnes, Naturw., 1962, 49, 11.
- (31) E. Michel & A. Weiß, Z. Naturforschg., 1965, 20b, 1307.
- (32) K. Hartl & - , Z. Naturforschg., 1961, 16b, 844.
- (33) A. Weiß & E. Michel, Z. Naturforschg., 1960, 15b, 679.
- (34) - & R. Frank, Kolloid Z., 1961, 177, 47.
- (35) W. F. Bradley, J. Am. Chem. Soc., 1945, 67, 975.
- (36) - & R. A. Rowland & E. J. Weiß & C. E.

- Weaver, Natl. Acad. Sci. Natl. Res. Council, 1958,
Publ. No. 566, 348.
- (37) G. W. Brindley & M. Ruston, Am. Mineralogist, 1958,
43, 627.
- (38) - & S. Ray, Am. Mineralogist, 1964,
49, 106.
- (39) A. Weiß & G. Lagaly, Koll. Z. Z. Polymere, 1967,
216/217, 356.
- (40) C. R. Smith, J. Am. Chem. Soc., 1934, 56, 1561.
- (41) S. B. Hendricks, J. Phys. Chem., 1941, 45, 65.
- (42) H. Erbring & H. Lehmann, Koll. Z., 1944, 107, 201.
- (43) R. E. Grim & W. H. Allaway & F. L. Cuthbert,
J. Am. Ceram. Soc., 1947, 30, 137.
- (44) A. Weiß & A. Mehler & U. Hofmann, Z. Naturforschg.,
1956, 11b, 435.
- (45) C. T. Cowan & D. White, Trans. Faraday Soc., 1958,
54, 691.
- (46) W. H. Allaway, Soil Sci. Soc. Am. Proc., 1949, 13,
183.
- (47) A. Weiß & E. Michel & Al. Weiß, 1958, Hydrogen
bonding, Pergamon Press 495
- (48) - - , Kolloid Z. Z. Polymere,
1971, 248, 968.
- (49) - & U. Hofmann, Z. Naturforschg., 1951,
6b, 405.
- (50) - - , Z. Naturforschg., 1952,
7b, 362.
- (51) - Dissertation Darmstadt, 1953.
- (52) W. Bodenheimer & L. Heller & B. Kirson & Sh. Yariv,

- Clay Minerals Bull., 1962, 5, 145.
- (53) - & B. Kirson & Sh. Yariv, Israel J. Chem., 1963, 1, 69.
- (54) - & L. Heller & B. Kirson & Sh. Yariv, Israel J. Chem., 1963, 1, 391.
- (55) - - - -, Proc. Intern. Clay Conf. Stockholm, 1965, 2, 351.
- (56) - - & Sh. Yariv, Proc. Intern. Clay Conf. Jerusalem, 1966, 1, 251.
- (57) - - -, Proc. Intern. Clay Conf. Jerusalem, 1967, 2, 171.
- (58) Sh. Yariv & W. Bodenheimer & L. Heller, Israel J. Chem., 1964, 2, 201.
- (59) A. Weiß, Clays Clay Minerals, 1963, 10, 191.
- (60) G. Lagaly & A. Weiß, Kolloid Z. Z. Polymere, 1971, 248, 979.
- (61) - & J. Spieß & E. Stuke & G. Lagaly, Z. Naturforschg., 1972, 27b, 317.
- (62) F. L. Hess & W. T. Schaller, Washington Ac. Sc. J., 1914, 4, 576.
- (63) H. Strunz: „Mineralogische Tabellen“, Akademische Verlagsges., Geest u. Portig, Leipzig, 1970.
- (64) A. Weiß & K. J. Hilke, Angew. Chem., 1965, 77, 347.
- (65) Al. Weiß & E. Michel & A. Weiß, Angew. Chem., 1961, 21, 707.
- (66) W. Lindgren, Proc. Natur. Acad. Sci. USA, 1921, 7, 249.
- (67) - & L. F. Hamilton & Ch. Palache, Am. J. Science, 192 , 3, 195.

- (68) J. Nicole, Rev. Chim. Min., 1970, 7, 875.
- (69) in: F. Raaz & H. Tertsch: „Geometrische und physikalische Kristallographie“, Springer Verlag, Heidelberg, 1957, S. 194.
- (70) z. B. U. Hofmann & A. Hausdorf, Z. Krist., 1972, 104, 265.
- (71) D. M. C. Mac Ewan, in „The X- Ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals“, G. Brown, Mineral. Soc., London, 1961; G. F. Walker loc. cit..
- (72) G. Lagaly & H. Stange & A. Weiß, Kolloid Z. Z. Polymere, 1972, 250, 675.
- (73) I. Sundberg & L. G. Sillen, Ark. Kemi, 1949, 1, 337.
- (74) G. Lagaly & A. Weiß, Kolloid Z. Z. Polymere, 1970, 237, 364.
- (75) E. Segermann, Acta Cryst., 1965, 12, 789.
- (76) G. Lagaly & A. Weiß, Angew. Chem., 1971, 83, 580.
- (77) W. Pechhold & S. Blasenbrey, Kolloid Z. Z. Polymere, 1967, 216/17, 235.
- (78) A. Weiß & K. Hartl & U. Hofmann, Z. Naturforschg., 1957, 12b, 351; 669.
- (79) - - & E. Michel, Z. Naturforschg., 1961, 16b, 842.
- (80) D. F. Hewett, Trans. Am. Inst. Mining Engrs., 1910, 40, 274.
- (81) W. F. Hillebrand & H. E. Merwin & H. E. Wright, Proc. Amer. Phil. Soc., 1914, 53, 31.
- (82) M. M. Qurashi, Can. Mineralogist, 1957/61, 6, 647.
- (83) M. Ross, Am. Mineralogist, 1959, 44, 322.
- (84) H. G. Bachmann, Beitr. z. Mineral. u. Petrogr., 1962,

- 8, 210.
- (85) - & W. H. Barnes, Can. Mineralogist,
1961/63, 7, 219.
- (86) A. Weeks & D. R. Ross & R. Marvin, Am. Mineralogist,
1963, 48, 1187.
- (87) P. Massard & J. C. Bernier & A. Michel, Ann. Chim.,
1969, 4, 147.
- (88) M. Cambini & M. Heershap & R. Gevers, Mat. Res.
Bull., 1969, 4, 633.
- (89) A. U. Seybolt & H. T. Sumsion, J. Metals, 1953, 5,
292.
- (90) G. Andersson, Acta Chem. Scand., 1954, 8, 1599.
- (91) N. Schönberg, Acta Chem. Scand., 1954, 8, 221.
- (92) F. Aebi, Helv. Chim. Acta, 1948, 31, 8.
- (93) D. Thomas & J. Tudo & G. Tridot, C. R. Acad. Sc.,
Paris, 1967, 265, Ser. C, 183.
- (94) J. Tudo, Rev. Chim. Minérale, 1965, 2, 53.
- (95) S. Masanobu & N. Mitsuoki, Mater. Res. Bull., 1971,
6 (7), 603.
- (96) H. Flood & H. Sorum, Tidsskrift for kjemi, bergvesen
og metallurgi, 1943, 5, 55.
- (97) - - & Th. Krog, Tidsskrift for kjemi,
bergvesen og metallurgi, 1946, 5, 59.
- (98) M. A. Hardy & J. Galy & A. Casalot & M. Pouchard,
Bull. Soc. Chim. France, 1965, Ser. C, 1056.
- (99) J. Galy & J. Darriet & P. Hagenmuller, Rev. Chim.
minérale, 1971, 8, 509.
- (100) A. D. Wadsley, Acta Cryst., 1957, 10, 261.
- (101) B. V. Slobodin & A. A. Fotiev, J. Appl. Chem. USSR.,

- 1965, 38, 801.
- (102) W. Prandtl & H. Murschhauser, Z. anorg. allg. Chem., 1908, 60, 441.
- (103) G. Canneri, Gazz. ch. ital., 1928, 58, 6.
- (104) A. D. Wadsley, Acta Cryst., 1955, 8, 695.
- (105) R. P. Ozerov, J. Inorg. Chem. USSR., 1959, 4, 476.
- (106) J. Lukács & C. Strusievici & C. Liteanu, Z. anorg. allg. Chem., 1964, 326, 331.
- (107) M. Pouchard & A. Casalot & J. Galy & P. Hagenmuller, Bull. Soc. Chim., 1967, 11, 4343.
- (108) W. Rudorff & B. Reuter, Z. anorg. allg. Chem., 1945, 253, 177.
- (109) J. Galy & A. Casalot & M. Pouchard & P. Hagenmuller, C. R. Acad. Sci., 1966, 262C, 1055.
- (110) W. Prandtl & H. Murschhauser, Z. anorg. allg. Chem., 1907, 56, 173.
- (111) V. V. Illarionov & R. P. Ozerov & E. V. Kil'disheva, Zhur. Neorg. Khim., 1956, 1, 4.
- (112) F. Holtzberg & A. Reisman & M. Berry & M. Berkenblit, J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, 1536.
- (113) A. D. Kelmers, J. Inorg. Nuclear Chem., 1961, 23, 279.
- (114) A. A. Fotiev & M. P. Glazyrin & S. J. Alyamovskii, Russ. J. Inorg. Chem., 1967, 12, 701.
- (115) M. Pouchard, Bull. Soc. Chim. Fr., 1967, 11, 4271.
- (116) J. Lukács & C. Strusievici & C. Liteanu, Rev. Roumaine Chim.- 1967, 12, 1347.
- (117) W. G. Mumme & J. A. Watts, J. Solid State Chem., 1971, 3, 319.

- (118) M. J. Tudo & B. Jolibois, C. R. Acad. Sc.,
1971, 273C, 466.
- (119) J. Darriet & R. von der Mühl & J. Galy, Bull.
Soc. fr. Minéral. Cristall., 1969, 92, 17.
- (120) A. Casalot & M. Pouchard, Bull. Soc. Chim., 1967,
10, 3817.
- (121) B. Raveau, Rev. Chim. minérale, 1967, 4, 729.
- (122) A. A. Fotiev & V. L. Volkov, Neorg. Materialy, 1967,
3, 1303.
- (123) A. Polaczek & E. Polyczkowa & K. Dyrek, Bull. Acad.
Pol. Sci., Ser. Sci. Chim., 1972, 20 (7), 713.
- (124) A. Matsuo & A. Iwase, Bunseki Kagaku, 1955, 4,
148.
- (125) C. S. Fadley & S. B. M. Hagstrom & M. P. Klein &
D. A. Shirley, J. Chem. Phys., 1968, 48, 3779.
- (126) W. L. Jolly, J. Am. Chem. Soc., 1970, 92, 1863.
- (127) R. Benoit, J. Phys. et Radium, 1951, 12, 223.
- (128) T. Hirone & S. Maeda & J. Tsubokawa & N. Tsuya,
J. Phys. Soc. Japan, 1956, 11, 1083.
- (129) G. Pfirrmann & G. Lagaly & A. Weiß, Clays and
Clay Minerals, 1973, 21, 239.
- (130) A. Byström & K. A. Wilhelmi & O. Brotzen, Acta
chem. scand., 1950, 4, 1119.
- (131) C. L. Christ & J. R. Clark & H. T. Evans, Acta
Cryst., 1954, 2, 801.
- (132) G. Jantsch & F. Zemek, Fresenius, Z. Analyt.
Ch., 1931, 139, 249.
- (133) H. Lipson, Acta Cryst., 1949, 2, 43.
- (134) W. H. Barnes & M. M. Qurashi, Am. Mineralogist,
1952, 37, 416.

Lebenslauf

Am 15. 7. 39 wurde ich als Sohn des Landwirts Wilhelm Große- Brauckmann und seiner Ehefrau, Erika Große- Brauckmann, geb. Trunzer, in Weimar, Thür., geboren.

1961 erhielt ich das Reifezeugnis des Wittelsbacher-Gymnasiums, München. Im Wintersemester 1961/62 begann ich mit dem Studium der Chemie an der Universität München und legte im Februar 1968 die Diplom- Chemiker Hauptprüfung ab.

Daran anschließend begann ich bei Herrn Prof. Dr. A. Weiß meine Diplomarbeit, die ich im März 1969 beendete. Seit April 1969 war ich mit der Durchführung der vorliegenden Dissertation beschäftigt.

